

# Ca-ADD - Untersuchungen zur Additivierung kalkstämmiger Sorbentien zur Optimierung der SO<sub>2</sub>-Abscheidung in HCl-armen Abgasen

Qiu Lu, Joel da Silva Félix, Thorsten Brands, Marieke Börger, Marlena Wissel



Forschungseinrichtung 1:

TU Dresden - Professur für Energieverfahrenstechnik (EVT)  
George-Bähr-Straße 3b  
01069 Dresden



Forschungseinrichtung 2:

RWTH Aachen - Lehr- und Forschungsgebiet  
Thermoprozesse und Emissionsminderung in der  
Entsorgungs- und Recyclingwirtschaft (Luft TEER)  
Wüllnerstraße 2  
52062 Aachen



Forschungseinrichtung 3:

RWTH Aachen - Lehrstuhl für Technische Thermodynamik (LTT)  
Schinkelstraße 8,  
52062 Aachen



Gefördert durch:

Alle Rechte vorbehalten

Veröffentlichungen und Vervielfältigungen  
– auch auszugsweise – nur mit Genehmigung der  
Forschungsgemeinschaft der Kalkindustrie e.V.



Bundesministerium  
für Wirtschaft  
und Energie

aufgrund eines Beschlusses  
des Deutschen Bundestages

## Inhaltsverzeichnis

|          |                                                                                                                                                                                                                       |           |
|----------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>1</b> | <b>Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse .....</b>                                                                                                                                                                    | <b>4</b>  |
| 1.1      | AP 1: Materialauswahl und -charakterisierung (FE 1 & 2) .....                                                                                                                                                         | 4         |
| 1.2      | AP 2: Laboruntersuchungen (FE 1).....                                                                                                                                                                                 | 4         |
| 1.2.1    | Versuchsanlage.....                                                                                                                                                                                                   | 4         |
| 1.2.2    | Probenvorbereitung .....                                                                                                                                                                                              | 5         |
| 1.2.3    | TGA-Voruntersuchung.....                                                                                                                                                                                              | 8         |
| 1.2.4    | TGA-Untersuchung verschiedener Additive .....                                                                                                                                                                         | 10        |
| 1.3      | AP 3: Etablierung der Versuchsmethodik für die Technikumsuntersuchungen (FE 2 & 3).....                                                                                                                               | 16        |
| 1.4      | AP 3.1: Entwicklung und Aufbau der <i>in-situ</i> Analytik (FE 3).....                                                                                                                                                | 16        |
| 1.5      | AP 3.2: Adaptierung der Versuchsanlagen im Technikum (FE 2) .....                                                                                                                                                     | 17        |
| 1.6      | AP 4: Batchuntersuchungen im Wirbelschichtreaktor (FE 2).....                                                                                                                                                         | 22        |
| 1.7      | AP 5: Begleitende speziierende Analytik (FE 3).....                                                                                                                                                                   | 26        |
| 1.7.1    | Erweiterung des Spektrenauswertealgorithmus Indirect Hard Modeling .....                                                                                                                                              | 26        |
| 1.7.2    | Modellbildung und Auswertung der Versuche in der Durchflussküvette .....                                                                                                                                              | 27        |
| 1.7.3    | Übertragbarkeit auf in-situ Versuche im Wirbelschichtreaktor .....                                                                                                                                                    | 29        |
| 1.8      | AP 6: Kontinuierliche Versuche unter relevanten Einsatzbedingungen (FE 2) .....                                                                                                                                       | 31        |
| 1.9      | AP 7: Modellentwicklung (FE 1 & 3).....                                                                                                                                                                               | 34        |
| 1.9.1    | Modellbeschreibung.....                                                                                                                                                                                               | 35        |
| 1.9.2    | Thermodynamisches Reaktionsgleichgewicht.....                                                                                                                                                                         | 37        |
| 1.9.3    | Modellparameter .....                                                                                                                                                                                                 | 37        |
| 1.9.4    | Modellierung CO <sub>2</sub> mit SCM.....                                                                                                                                                                             | 41        |
| 1.9.5    | Modellierung HCl mit EGM.....                                                                                                                                                                                         | 42        |
| 1.9.6    | Modellierung SO <sub>2</sub> mit EGM.....                                                                                                                                                                             | 43        |
| 1.9.7    | Auswirkung von Additiven.....                                                                                                                                                                                         | 44        |
| 1.9.8    | Parallele Abscheidung HCl/SO <sub>2</sub> .....                                                                                                                                                                       | 46        |
| 1.9.9    | Integration Langmuir-Hinshelwood-Modell ins EGM.....                                                                                                                                                                  | 48        |
| 1.10     | AP 8: Techno-ökonomische Bewertung (FE 1 & 2).....                                                                                                                                                                    | 50        |
| <b>2</b> | <b>Verwendung der Zuwendung .....</b>                                                                                                                                                                                 | <b>53</b> |
| <b>3</b> | <b>Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit.....</b>                                                                                                                                                   | <b>53</b> |
| <b>4</b> | <b>Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten .....</b> | <b>54</b> |

|          |                                                                                    |           |
|----------|------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| <b>5</b> | <b>Wissenstransfer in die Wirtschaft und Durchgeführte Transfermaßnahmen .....</b> | <b>54</b> |
| <b>6</b> | <b>Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit .....</b>       | <b>55</b> |
| -        | <b>Literaturverzeichnis .....</b>                                                  | <b>55</b> |
| <b>7</b> | <b>Anhang.....</b>                                                                 | <b>58</b> |

# 1 Durchgeführte Arbeiten und Ergebnisse

## 1.1 AP 1: Materialauswahl und -charakterisierung (FE 1 & 2)

Das Ziel von AP 1 ist die Auswahl geeigneter Substanzen, die zur Verbesserung der Abgasentschwefelung beitragen können. Die Additive werden in Abhängigkeit von ihren jeweiligen Hauptwirkmechanismen in die folgenden drei Gruppen eingeteilt:

- A) Verbesserung der Sorbensmorphologie → puzzolanische Zuschlagstoffe
- B) Erhöhung der Dissoziation und Ionenbildung → hygroskopische Stoffe
- C) Veränderung der Sulfatisierungsmechanismen → chemische Promotoren

Auf Grundlage einer umfassenden Literaturrecherche sowie des Austauschs mit den PA-Mitgliedern wurden die potenziellen Additive ausgewählt (siehe Anhang 1-3). Unter Berücksichtigung ökonomischer und ökologischer Aspekte sowie weiterer Diskussionen mit den PA-Mitgliedern erfolgte anschließend eine Priorisierung der Substanzen. Alle Additive mit Priorität 1 wurden im nächsten Schritt im Labor weiter untersucht.

## 1.2 AP 2: Laboruntersuchungen (FE 1)

In AP 2 wurden die Reaktionen von Additiv-Sorbens-Mischungen mit synthetischen Rauchgasen ( $N_2$ ,  $CO_2$ ,  $O_2$ ,  $H_2O$ ,  $SO_2$  und  $HCl$ ) mithilfe einer an die jeweiligen Versuchsparameter angepassten Thermowaage untersucht. Ziel dieser Untersuchungen war die Identifizierung potenzieller Additive, mit deren Einsatz unter den gewählten Versuchsbedingungen hohe Abscheideleistungen erzielt werden können.

### 1.2.1 Versuchsanlage

Zur Realisierung der erforderlichen Versuchseinstellungen, insbesondere zur kontrollierten Einbringung von Wasserdampf in den Probenraum, wurde die Thermowaage STA 409 PC der Firma Netzsch entsprechend modifiziert. Abbildung 1 zeigt das R&I-Fließschema der Versuchsanlage.

Das Wasser wird in einem Dampferzeuger unter Verwendung eines Trägergasstroms, bestehend aus einer Mischung aus  $N_2$ ,  $CO_2$  und  $O_2$ , verdampft. Überschüssiges Dampf-Gas-Gemisch wird über einen Bypass abgeführt.  $HCl$  und  $SO_2$  werden mithilfe von Massendurchflussreglern (MFC) präzise in die Gasleitung dosiert. Die resultierende Gasmischung wird anschließend direkt in den Probenraum der Thermowaage geleitet, in dem die Abscheidung von  $HCl$  und  $SO_2$  stattfindet. Parallel dazu wird die Waage kontinuierlich mit  $N_2$  als Schutzgas gespült. Die Rohrleitung zwischen Dampferzeuger und Probenraum ist beheizt, um eine Kondensation des Wasserdampfes zu verhindern.

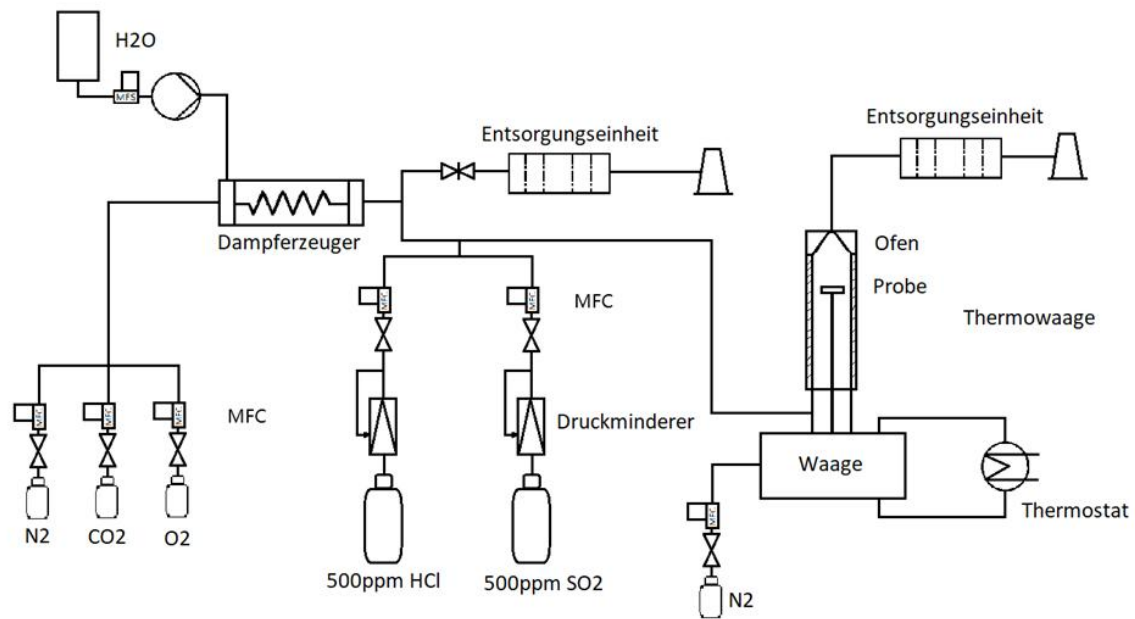


Abbildung 1: Oben: PID-Schema der Versuchsanlage; unten: Versuchsaufbau EVT

### 1.2.2 Probenvorbereitung

Für die puzzolanischen Zuschlagstoffe ist vor den TGA-Versuchen eine Vorbehandlung erforderlich, um ihre Reaktivität zu erhöhen. Ziel dieses Schritts ist es, die spezifische Oberfläche der Sorbentien zu maximieren. Die Reaktivität während des Vorbehandlungsprozesses kann von einer Reihe unterschiedlicher Parameter beeinflusst werden, darunter die Temperatur des Wasserbades, Vorbehandlungsdauer, das Fest-/Flüssig-Verhältnis sowie die Trocknungs-temperatur und -dauer. Während der Vorbehandlung werden die in der Literatur angegebenen optimalen Betriebsbedingungen angewendet [1–5]:

- Mischen von Flugasche, Ca(OH)<sub>2</sub>, 10 % CaSO<sub>4</sub> und Wasser bei einem Wasser/Feststoff-Verhältnis von 15:1 (Abbildung 2).



- Erhitzen und Rühren der Mischung in einem Wasserbad bei 75 °C über einen Zeitraum von 12 Stunden.
- Abkühlen auf Raumtemperatur und anschließendes Filtrieren.
- Trocknen des Filtrerrückstands bei 300 °C für 30 Minuten.
- Vermahlen des getrockneten Materials.

Für hygroskopische Stoffe sowie chemische Promotoren werden die Additive zunächst vermahlen und anschließend direkt mit  $\text{Ca(OH)}_2$  vermischt.

Abbildung 2 und Abbildung 3 zeigen die XRD-Diffraktogramme der Papierschlammmasche vor und nach der Wasserbadbehandlung. Im unbehandelten Zustand sind die charakteristischen Beugungsreflexe von CaO deutlich erkennbar. Darüber hinaus werden Beugungsreflexe von  $\text{CaCO}_3$ , geringe Anteile von  $\text{Ca(OH)}_2$  sowie inerte Mineralphasen wie Quarz identifiziert. Nach der Wasserbadbehandlung ist eine deutliche Veränderung der Phasenzusammensetzung zu beobachten. Die charakteristischen Beugungsreflexe von CaO verschwinden weitgehend, während die Intensität der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Reflexe signifikant zunimmt. Dies weist auf eine Hydratationsreaktion von CaO zu  $\text{Ca(OH)}_2$  während der Wasserbadbehandlung hin. Gleichzeitig bleiben die Beugungsreflexe von  $\text{CaCO}_3$  weiterhin dominant.

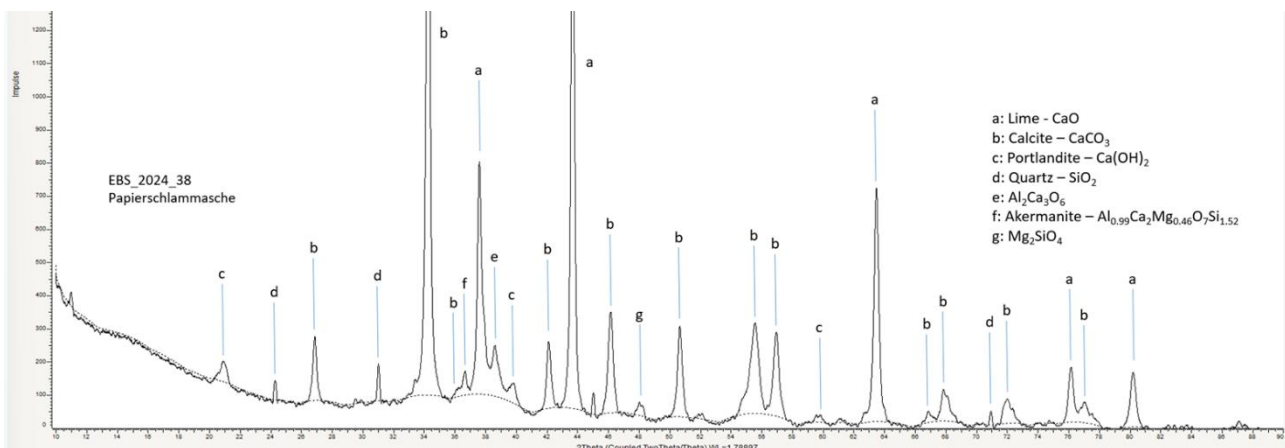


Abbildung 2: XRD-Diffraktogramme der Papierschlammmasche vor der Wasserbadbehandlung, x-Achse: 2Theta (Coupled Two-Theta/Theta), WL=1,78897; y-Achse: Impulse

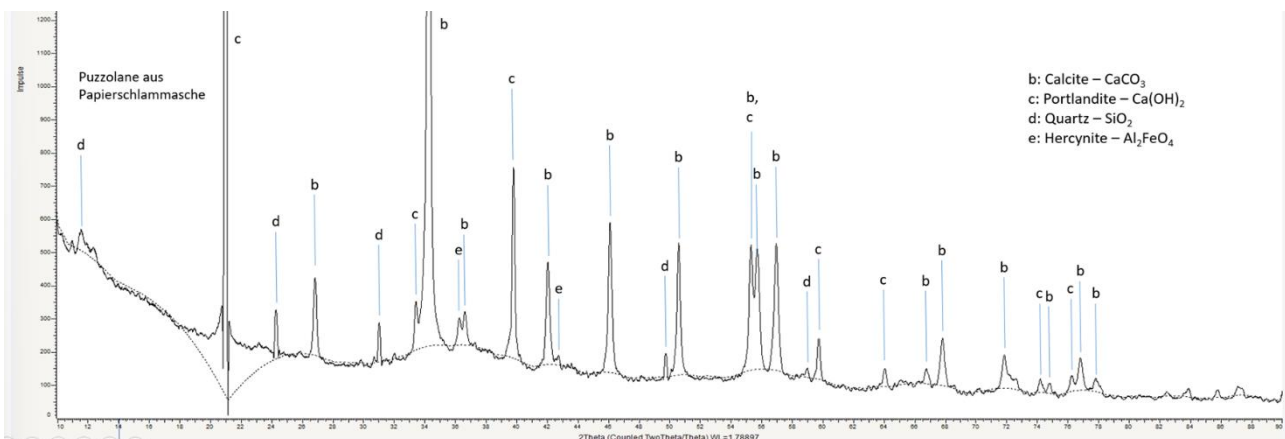


Abbildung 3: XRD-Diffraktogramme der Papierschlammmasche nach der Wasserbadbehandlung, x-Achse: 2Theta (Coupled Two-Theta/Theta), WL=1,78897; y-Achse: Impulse

Die in Abbildung 4 dargestellten Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) zeigen, dass das Puzzolan aus Papierschlammmasche (Puzzolan PS) mit 39,60 Gew.-% einen deutlich höheren Calciumanteil aufweist als das aus Flugasche (Puzzolan FA) hergestellte Puzzolan (29,04 Gew.-%), während für das in der Versuchsreihe eingesetzte Kalkhydrat ein Calciumgehalt von 55,65 Gew.-% bestimmt wurde. Die übrigen Bestandteile der Puzzolane sind im Wesentlichen Silizium, Eisen und Aluminium. Sie bilden eine überwiegend inerte Matrix, deren Anteil beim Puzzolan PS bei etwa 8 Gew.-% und beim Puzzolan FA bei etwa 17 Gew.-% liegt.

Aus dieser Zusammensetzung lassen sich Unterschiede in der Partikelstruktur und damit in der Reaktivität ableiten. Während der höhere Calciumgehalt in der Papierschlammmasche (PS) eine höhere Dichte reaktiver Zentren vermuten lässt und damit eine verbesserte Abscheideleistung gegenüber  $\text{SO}_2$  begünstigen kann, ist das FA-Puzzolan stärker durch silikatische ( $\text{SiO}_2$ ) und aluminathaltige ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) Phasen geprägt, die überwiegend strukturbildend wirken, jedoch eine geringere Reaktivität gegenüber  $\text{SO}_2$  aufweisen.

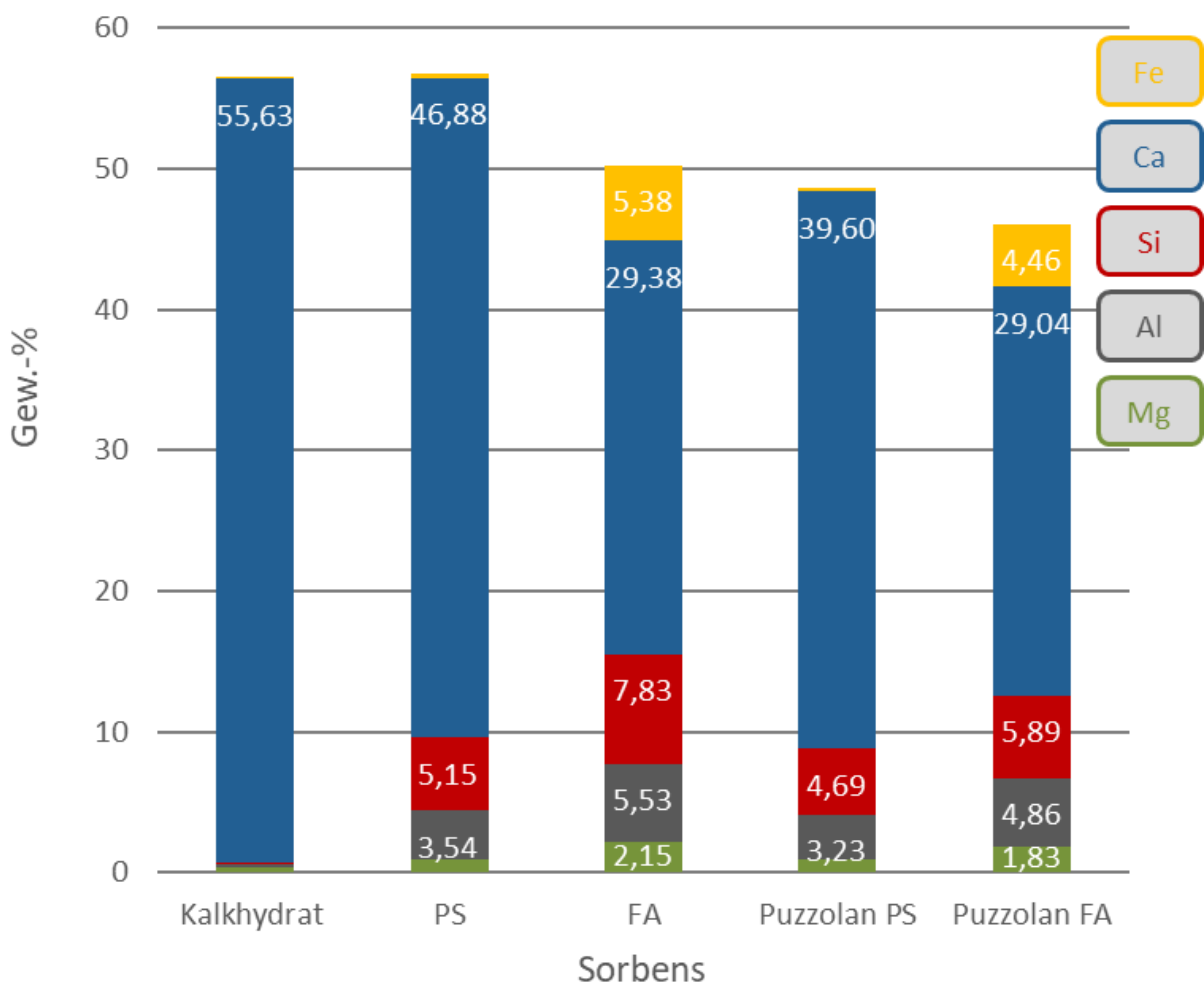


Abbildung 4: Ergebnisse der Röntgenfluoreszenzanalyse (RFA) der eingesetzten Sorbentien im Vergleich: Kalkhydrat, Papierschlammmasche (PS), Flugasche (FA) und jeweils daraus hergestellte Puzzolane der FE 2

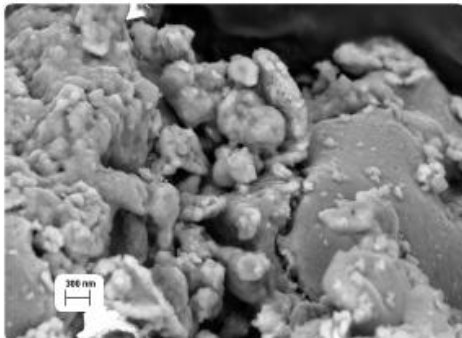
Neben der chemischen Zusammensetzung spielt die Partikelmorphologie eine entscheidende Rolle für die Reaktivität der Sorbentien. In Abbildung 5 sind exemplarische Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen der Ausgangsmaterialien sowie der daraus hergestellten Puzzolane dargestellt, welche die morphologischen Veränderungen infolge der Aufbereitung verdeutlichen. Dabei zeigen sich eine deutliche Erhöhung der



Oberflächenrauheit sowie die Ausbildung poröser Strukturen. Diese strukturellen Veränderungen führen zu einer signifikanten Vergrößerung der spezifischen Oberfläche und verbessern die Zugänglichkeit der reaktiven Zentren.

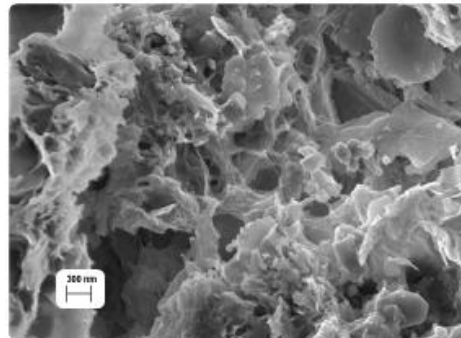
Die spezifische Oberfläche der Papierschlammmasche konnte dabei von  $7,3 \text{ m}^2/\text{g}$  auf  $49,2 \text{ m}^2/\text{g}$  gesteigert werden und übertrifft damit die des in der Versuchsreihe eingesetzten Kalkhydrats (ca.  $17,2 \text{ m}^2/\text{g}$ ) deutlich. Das aus Flugasche hergestellte Puzzolan erreichte mit  $16,3 \text{ m}^2/\text{g}$  in etwa das Niveau des Kalkhydrats, ausgehend von einer spezifischen Oberfläche von  $1,5 \text{ m}^2/\text{g}$ .

**a) Papierschlammmasche**



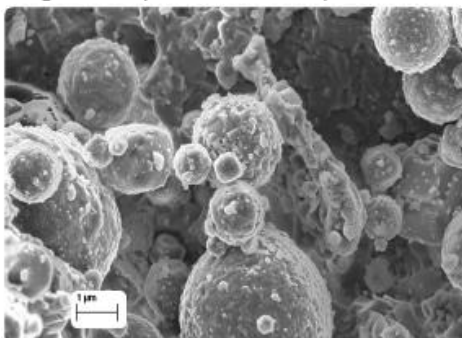
Spezifische Oberfläche (BET):  $7,27 \text{ m}^2/\text{g}$

**Puzzolane aus Papierschlammmasche ( $< 315 \text{ }\mu\text{m}$ )**



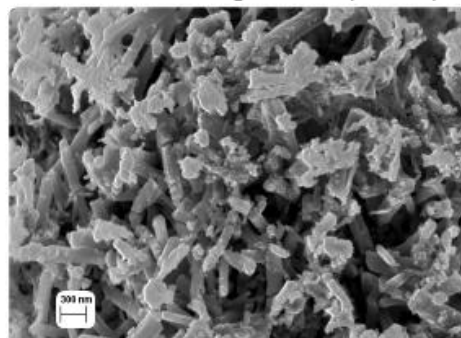
Spezifische Oberfläche (BET):  $49,18 \text{ m}^2/\text{g}$

**b) Flugasche (Kohlekraftwerk)**



Spezifische Oberfläche (BET):  $1,53 \text{ m}^2/\text{g}$

**Puzzolane aus Flugaschen ( $< 315 \text{ }\mu\text{m}$ )**



Spezifische Oberfläche (BET):  $16,30 \text{ m}^2/\text{g}$

Abbildung 5: Rasterelektronenmikroskop-Aufnahmen (REM) der Ausgangsstoffe a) Papierschlammmasche und b) Flugasche (Kohlekraftwerk) und daraus hergestellte Puzzolane, jeweils mit Angabe der spezifischen Oberfläche (BET) FE 2 [6]

### 1.2.3 TGA-Voruntersuchung

Vor der Untersuchung mit verschiedenen Additiven wurde zunächst der optimale Gasvolumenstrom bestimmt. In den Experimenten wurden jeweils 10 mg Probe in die TGA eingebracht, die Gasatmosphäre bestand aus 500 ppmv  $\text{SO}_2$  sowie 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ . Abbildung 6 zeigt die Massezunahme der Probe während der Reaktion.

In der anfänglichen, chemisch kontrollierten Reaktionsphase nimmt die Probenmasse linear zu. Nach einer bestimmten Reaktionszeit verlangsamt sich die Reaktionsgeschwindigkeit allmählich, und der Reaktionsverlauf geht in eine diffusionskontrollierte Phase über. Die Reaktionsgeschwindigkeit in der linearen Phase wurde gemäß Formel 1 berechnet und für verschiedene Gasvolumenströme in Abbildung 7 dargestellt.

$$r_A = \frac{\Delta m}{m \cdot S_{BET} \cdot \Delta t \cdot (M_{Produkt} - M_{Edukt})}$$

Formel 1

Es ist deutlich erkennbar, dass die höchste Reaktionsgeschwindigkeit bei einem Gasvolumenstrom von 120 ml/min erreicht wird, was auf den geringsten Diffusionswiderstand hinweist. Daher wurden alle nachfolgenden TGA-Experimente mit einem Gasvolumenstrom von 120 ml/min durchgeführt.

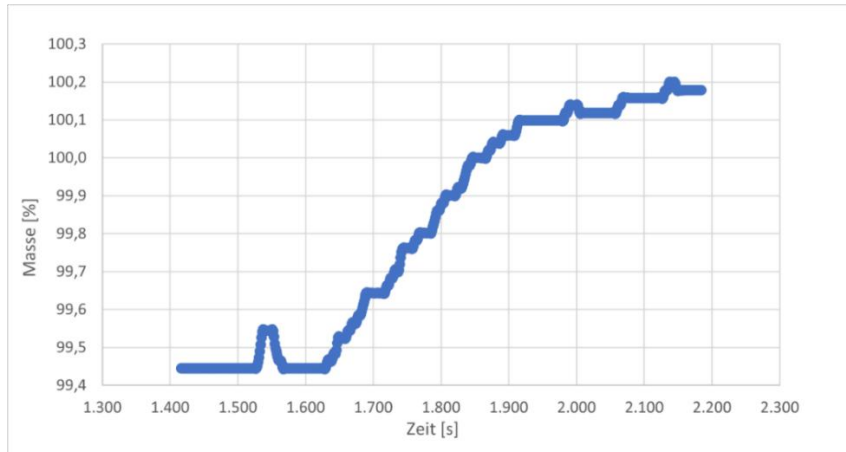


Abbildung 6: Probemasseänderung, Probe 10 mg  $\text{Ca(OH)}_2$ , 500 ppmv  $\text{SO}_2$ , 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T=140^\circ\text{C}$

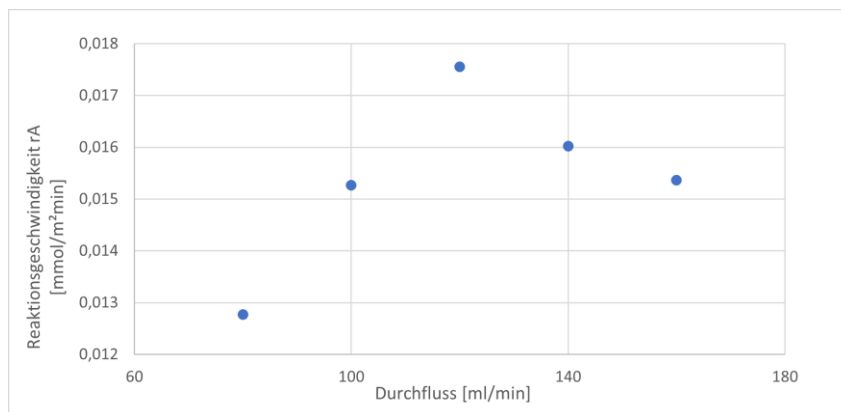
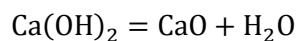


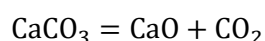
Abbildung 7: Optimaler Gasfluss, Probe 10 mg  $\text{Ca(OH)}_2$ , 500 ppmv  $\text{SO}_2$ , 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $T=140^\circ\text{C}$

Zusätzlich wurde die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Reinheit verschiedener Proben mittels TGA ermittelt. Die rote Kurve der Abbildung 8 zeigt die thermogravimetrische Zersetzungskurve der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Probe während der Aufheizung bis auf  $900^\circ\text{C}$ . Bei etwa  $400^\circ\text{C}$  ist ein deutlicher Massenverlust zu beobachten, der auf die Dehydratisierung von  $\text{Ca(OH)}_2$  zurückzuführen ist (Formel 2).



Formel 2

Ein zweiter Massenverlust tritt bei Temperaturen um  $700^\circ\text{C}$  auf und ist der thermischen Zersetzung von Calciumcarbonat zuzuschreiben.



Formel 3

Die grüne Kurve stellt die TGA-Zersetzungskurve der Papierschlammmasche dar, die im Wasserbad vorbehandelt wurde. Im Vergleich zeigt sich, dass der durch die Zersetzung von  $\text{Ca(OH)}_2$  verursachte Massenverlust geringer ausfällt, während der Massenverlust infolge der Zersetzung von  $\text{CaCO}_3$  deutlich ausgeprägter ist.

Dies deutet darauf hin, dass die untersuchte Papierschlammprobe einen geringeren Anteil an  $\text{Ca(OH)}_2$  und einen höheren Anteil an  $\text{CaCO}_3$  aufweist. Darüber hinaus nimmt die Probenmasse während des gesamten Heizprozesses kontinuierlich ab, was vermutlich auf den kontinuierlichen Verlust von in unterschiedlichen Formen gebundenem Wasser während der Erwärmung zurückzuführen ist, z. B. adsorbiertes Wasser, Porenwasser, Kristallwasser sowie chemisch gebundenes Wasser.

Der  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt der Probe wurde aus dem Massenverlust im TGA-Diagramm im charakteristischen Temperaturbereich der Dehydroxylierung bestimmt. Anhand der in Formel 2 dargestellten Reaktion wurde der gemessene Massenverlust stöchiometrisch in den  $\text{Ca(OH)}_2$ -Gehalt umgerechnet, woraus sich ein Gehalt von 88,7 % für die  $\text{Ca(OH)}_2$ -Probe sowie 6,26 % für die Papierschlammprobe ergibt.

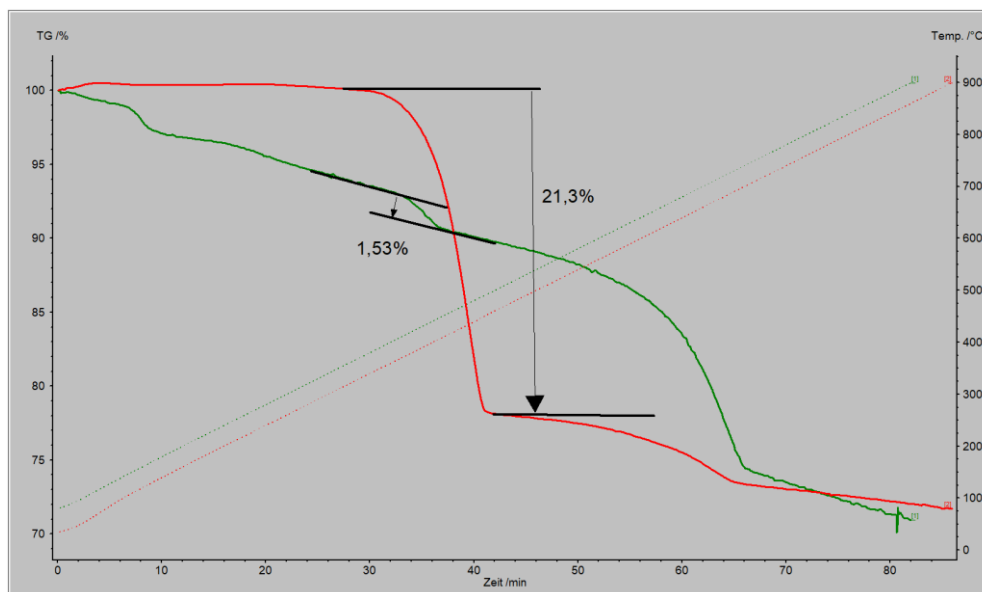


Abbildung 8: TGA-Zersetzungskurve von  $\text{Ca(OH)}_2$  und Papierschlammprobe nach Wasserbadbehandlung

#### 1.2.4 TGA-Untersuchung verschiedener Additive

Die im Experiment verwendete Gaszusammensetzung bestand aus 8 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 100 ppmv  $\text{SO}_2$  und 65 ppmv  $\text{HCl}$ . Zur Vorbereitung wurde die Rohrleitung zwischen dem Dampferzeuger und der TGA vorgewärmt. Vor Beginn jedes Experiments wurden rund 300 mg der Probe in den Tiegel eingebracht und leicht verdichtet, um eine möglichst einheitliche Probenoberfläche zu erhalten. Anschließend wurde die Temperatur der TGA mit einer Heizrate von 10 K/min auf 140 °C erhöht. Nach Erreichen eines stabilen Temperaturniveaus wurden die synthetischen Rauchgase in den Probenraum eingeleitet. Die Proben wurden während des gesamten Versuchs isotherm bei 140 °C gehalten. Nach einer Reaktionszeit von 60 Minuten erfolgte die Umstellung des Gasstroms auf  $\text{N}_2$ , und die Proben wurden anschließend für 30 Minuten getrocknet.

##### Puzzolanische Zuschlagstoffe

Abbildung 9 zeigt die Masseänderung der aus Flugasche hergestellten Proben, wobei die linke Achse die Massenänderung der Probe (TG, mg) und die rechte Achse die Temperatur (°C) darstellt. In den ersten 40 Minuten befindet sich die Probe in der Trocknungsphase, während der die Probenmasse wegen Verdampfung des Wassers kontinuierlich abnimmt. Zur besseren Vergleichbarkeit wurden die TGA-Kurven in der Auswertesoftware bei 40 Minuten auf 0 mg normiert, sodass die anschließende Massenzunahme der unterschiedlichen Proben direkt widerspiegelt. Nach dem Einleiten der Reaktionsgase findet die Reaktion statt, die

Probenmasse steigt zunächst linear an und weist anschließend eine allmählich abnehmende Zunahmerate auf. Nach rund 100 Minuten wird der Gasstrom wieder auf  $N_2$  umgestellt, um die Proben erneut zu trocknen, was zu einem weiteren Massenverlust infolge der Entfernung von Wasser führt. Am Ende des Versuchs zeigen die Proben je nach Mischungsverhältnis unterschiedliche Massezunahmen. Eine größere Massezunahme entspricht einer höheren Aufnahme der sauren Gase und stellt damit ein Maß für eine bessere Abscheideleistung dar.

Da Flugasche selbst keine Reaktivität gegenüber sauren Gasen besitzt, zeigt die Probe von Flugasche (schwarze Kurve) während des gesamten Versuchs nahezu keine Masseänderung. Durch die Wasserbad-Vorbehandlung der mit  $Ca(OH)_2$  gemischten Proben weisen jedoch alle Mischungen eine deutlich höhere Reaktivität auf als die  $Ca(OH)_2$ -Referenz. Innerhalb der Mischungsverhältnisse von 2:1 bis 16:1 nimmt die Abscheideleistung kontinuierlich zu.

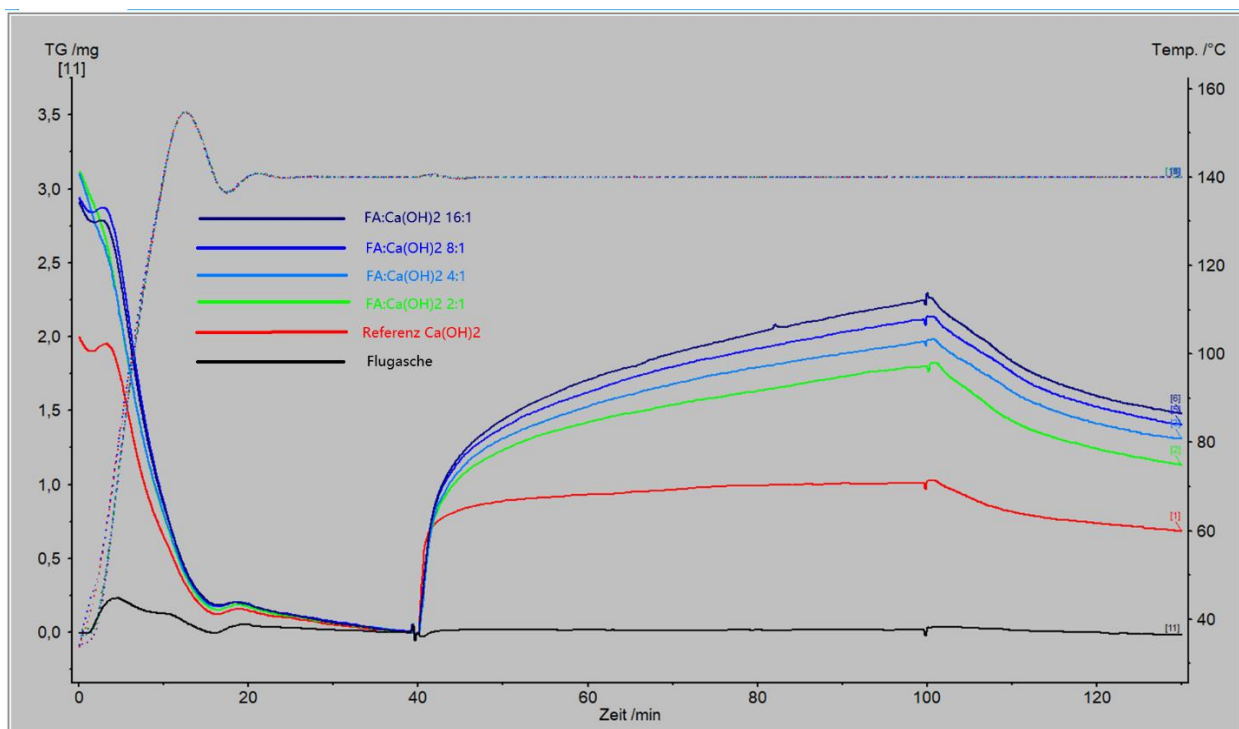


Abbildung 9: Masseänderung der Proben aus Flugasche (FA); von unten nach oben: Flugasche, Referenz  $Ca(OH)_2$ ,  $FA:Ca(OH)_2 = 2:1$ ,  $FA:Ca(OH)_2 = 4:1$ ,  $FA:Ca(OH)_2 = 8:1$ ,  $FA:Ca(OH)_2 = 16:1$ .

In Abbildung 10 sind die Massezunahmen der Proben aus verschiedenen puzzolanischen Zuschlagstoffen zusammengefasst. Die x-Achse zeigt das jeweilige Massenverhältnis der Additive zu  $Ca(OH)_2$ . Bei Flugasche (FA) steigt die Sorptionsmasse zunächst mit zunehmendem Flugascheanteil an, erreicht ihr Maximum bei einem Verhältnis von  $mFA : mCa(OH)_2 = 32:1$  und nimmt anschließend wieder ab. Die mit Papierschlammassche (PA) hergestellten Proben weisen deutlich höhere Sorptionsmassen auf als alle anderen untersuchten Materialien (Glas, Hüttensand und Flugasche). Mit zunehmendem Papierschlammasschenanteil steigt die Sorptionsmasse kontinuierlich an, bis hin zur Probe aus reiner Papierschlammassche (PA). Für Hüttensand wurde gemäß Literatur [5] ein optimales Verhältnis von etwa 8:1 untersucht; die erzielte Massezunahme beträgt dabei etwa die Hälfte derjenigen der Flugasche-Probe. Für recyceltes Glas wurden zwei Messpunkte erfasst, dessen Sorptionsvermögen deutlich geringer als das von Flugasche und Papierschlammassche war.

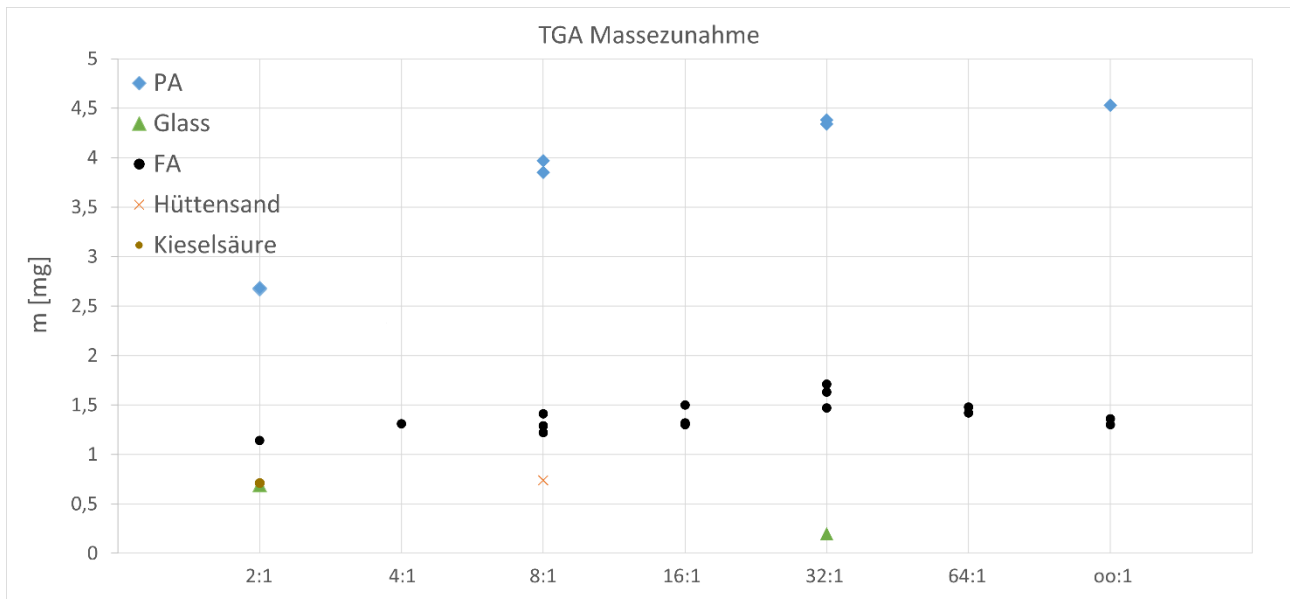


Abbildung 10: Massezunahme der puzzolanischen Zuschlagstoffe. X-Achse: Mischverhältnis von puzzolanischen Zuschlagstoffen und  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ , y-Achse: Massezunahme. 8 %  $\text{O}_2$ , 10 %  $\text{CO}_2$ , 10 %  $\text{H}_2\text{O}$ , 100 ppmv  $\text{SO}_2$  und 65 ppmv  $\text{HCl}$ .

Tabelle 1: BET-Oberfläche verschiedener Proben

|                                             | Flugasche |      |             | Papierschlamm | Kieselsäure | Hüttensand |
|---------------------------------------------|-----------|------|-------------|---------------|-------------|------------|
| Anteil<br>Puzzo: $\text{Ca}(\text{OH})_2$   | 2:1       | 32:1 | $\infty$ :1 | $\infty$ :1   | 30 %        | 8:1        |
| BET-Oberfläche<br>[ $\text{m}^2/\text{g}$ ] | 13,4      | 26,8 | 15,3        | 52,9          | 105,3       | 46,5       |

Tabelle 1 zeigt die BET-Oberfläche verschiedener Proben nach der Wasserbehandlung. Die Flugascheproben mit unterschiedlichen Mischungsverhältnissen zeigen deutliche Unterschiede in der spezifischen Oberfläche, wobei bei einem Mischungsverhältnis von 32:1 der höchste Wert erreicht wurde. Die spezifische Oberfläche der Papierschlammprobe ist deutlich größer als die der Flugasche, was in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen der TGA-Experimente steht. Im Gegensatz dazu weisen die aus Kieselsäure und Hüttensand stammenden Proben zwar hohe spezifische Oberflächen auf, zeigen jedoch in der TGA-Untersuchung eine deutlich geringere Sorptionsmasse als die übrigen Proben. Der Vergleich zwischen der hohen spezifischen Oberfläche und der gleichzeitig geringen Sorptionsmasse dieser Proben deutet darauf hin, dass die Adsorptionsleistung eines Adsorptionsmittels nicht allein anhand der spezifischen Oberfläche als einzelnes Kriterium bewertet werden kann.

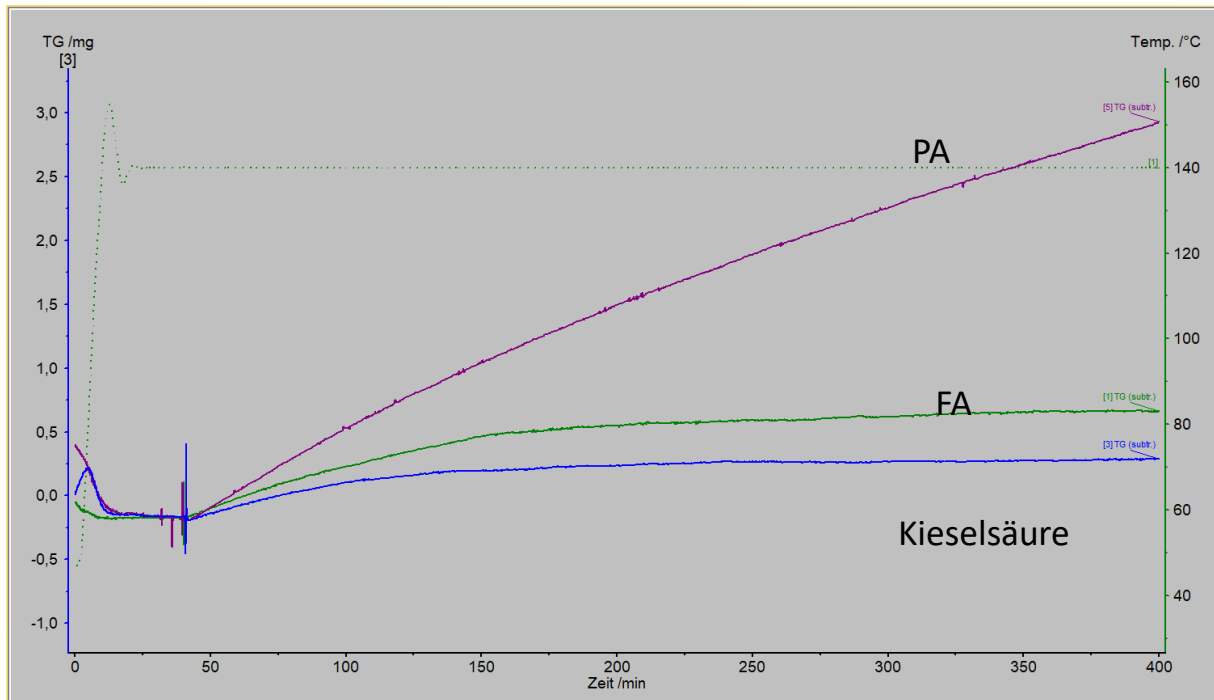


Abbildung 11: Massezunahme der Probe aus Papierschlamm, Flugasche und Kieselsäure bei optimalen Mischungsverhältnissen, Reaktionsgas 500 ppmv SO<sub>2</sub>.

Da die in Abbildung 10 beobachtete Massezunahme auf die Aufnahme von HCl, SO<sub>2</sub>, CO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O zurückzuführen ist und der Beitrag der einzelnen Komponenten nicht separat quantifiziert werden kann, wurden anschließend gezielte Experimente ausschließlich für SO<sub>2</sub> durchgeführt. Hierzu wurde die Gasatmosphäre auf 500 ppmv SO<sub>2</sub> umgestellt, um die Sorptionsgleichgewichte möglichst schnell zu erreichen. Abbildung 11 zeigt die TGA-Kurven von Papierschlamm, Flugasche und Kieselsäure bei ihren jeweiligen optimalen Mischungsverhältnissen unter der Gasatmosphäre von 500 ppmv SO<sub>2</sub>. Flugasche und Kieselsäure erreichen ihre Sättigung nach etwa 150 Minuten, im Vergleich dazu nimmt die Probemasse bei Papierschlamm über die gesamte Versuchszeit hinweg stetig zu. Die Sorptionsmasse von Papierschlamm ist deutlich höher als die der anderen untersuchten Substanzen, was mit den Ergebnissen aus Abbildung 10 übereinstimmt.

Die TGA-Experimente zeigen, dass Papierschlamm das vielversprechendste Additiv unter den untersuchten puzzolanischen Zuschlagstoffen darstellt.

#### Hygroskopische Stoffe

In dieser Stoffgruppe wurden die verschiedenen Substanzen zunächst der Laboratmosphäre ausgesetzt, um ihre Feuchtigkeitsaufnahmefähigkeit zu untersuchen. Die innerhalb einer Woche gemessene Massezunahme der reinen Additive zeigte, dass NaOH (+177,5 %), CaCl<sub>2</sub> (+103,4 %) und MgCl<sub>2</sub> (+49,9 %) die ausgeprägteste hygroskopische Wirkung aufweisen (s. Abbildung 12).



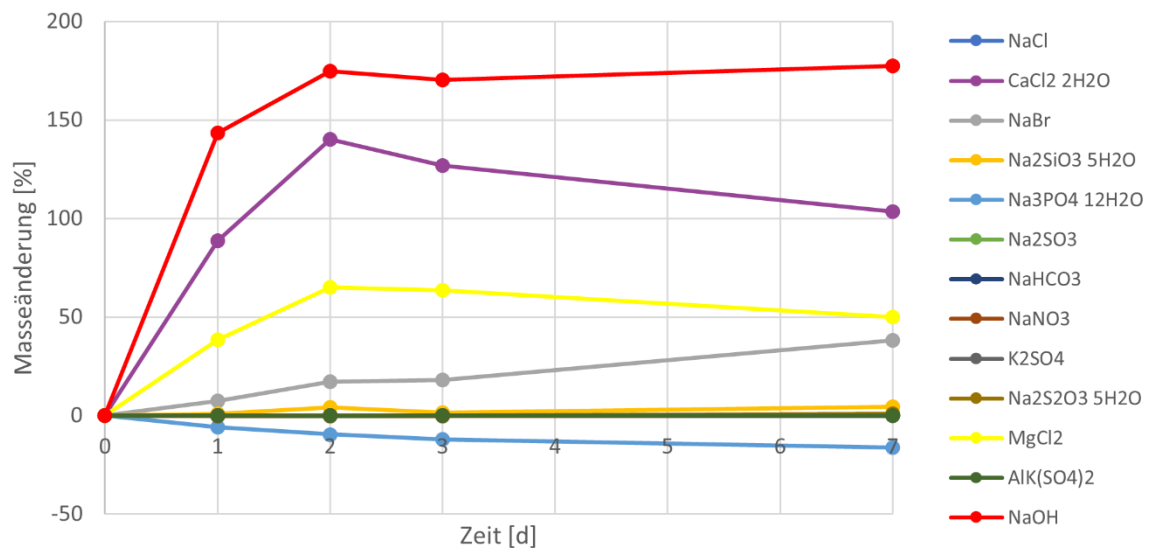


Abbildung 12: Feuchtigkeitsaufnahmeprüfung reiner hygroskopischer Stoffe

Bei der vorläufigen Auswahl der Additive wurde ein vergleichsweise hohes Massenverhältnis von  $m_{\text{Ca(OH)}_2} : m_{\text{Additiv}} = 2:1$  untersucht. Die Versuchsdurchführung entspricht dem in Abbildung 9 dargestellten Ablauf und die Versuchsergebnisse sind in Abbildung 13 dargestellt. Nach 60 Minuten Reaktionszeit zeigte die Probe mit NaOH die höchste Massezunahme, gefolgt von  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$ ,  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  und  $\text{MgCl}_2$ . Alle anderen Proben wiesen eine geringere Sorptionsmasse auf als die Referenzprobe.

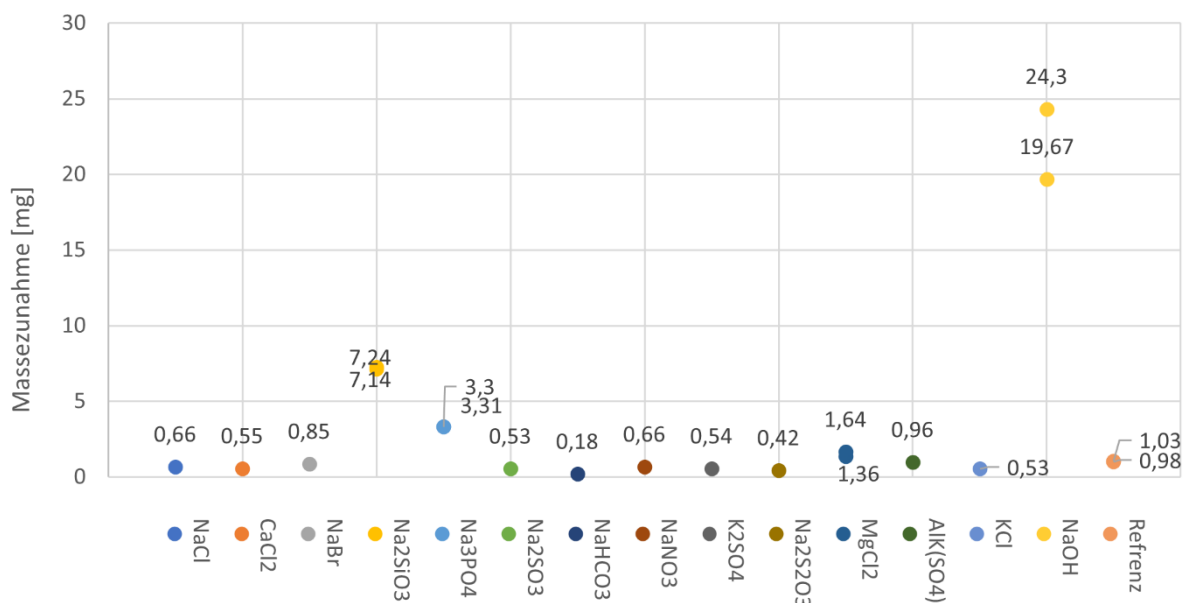


Abbildung 13: Massezunahme hygroskopischer Stoffe nach 40 min. Trocken unter N<sub>2</sub> + 60 min. Reaktion unter Gasatmosphäre von 8 % O<sub>2</sub>, 10 % CO<sub>2</sub>, 10 % H<sub>2</sub>O, 100 ppmv SO<sub>2</sub> und 65 ppmv HCl + 30 min. Trocken unter N<sub>2</sub>.

Durch eine zusätzliche Referenzversuchsreihe unter einer Atmosphäre aus N<sub>2</sub> mit 10 % H<sub>2</sub>O konnte die Massezunahme hinsichtlich der Beiträge aus Wassersorption und chemischer Reaktion differenziert werden. Aus Abbildung 14 geht hervor, dass die Massezunahme der Proben mit NaOH,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{Na}_3\text{PO}_4$  nahezu vollständig auf chemische Reaktionen zurückzuführen ist, während sie bei den Proben mit  $\text{MgCl}_2$  und  $\text{CaCl}_2$  zu mehr als der Hälfte auf die Wasseraufnahme beruht.

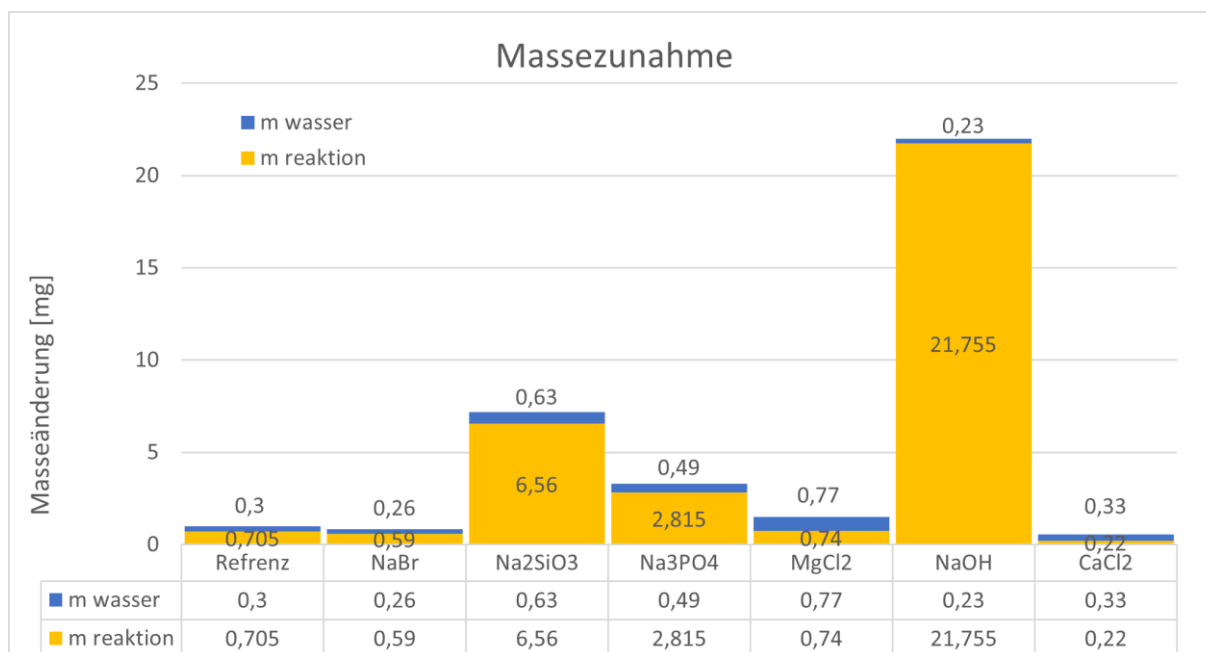


Abbildung 14: Identifizierung Reaktionsterm und Wasserterm, Probemassenverhältnis  $m_{\text{Ca(OH)}_2} : m_{\text{Additiv}} = 2:1$ .

Die Probe mit CaCl<sub>2</sub> weist trotz ihrer ausgeprägten hygroskopischen Wirkung eine geringe Sorptionsmasse auf. Dies ist auf das zu hohe Additivverhältnis zurückzuführen, da NaOH und Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> selbst mit sauren Gasen reagieren können, während dies bei CaCl<sub>2</sub> nicht der Fall ist. Daher wurde eine zusätzliche Versuchsreihe mit einem Additivanteil von 2 % und einer Gasatmosphäre von 400 ppmv SO<sub>2</sub> durchgeführt. Die Ergebnisse sind hinsichtlich Sorptionsgeschwindigkeit und Sorptionsmasse in Tabelle 2 zusammengefasst.

Tabelle 2: Sorptionsgeschwindigkeit und Sorptionsmasse

|                                     | Sorptionsgeschwindigkeit [mg/min] | Hygroskopizität | Reaktionsmasse [mg] | Alkalinität |
|-------------------------------------|-----------------------------------|-----------------|---------------------|-------------|
| 2% NaOH                             | 7,11                              | +               | 2,27                | +           |
| 2% MgCl <sub>2</sub>                | 5,94                              | +               | 0,79                | 0           |
| 2% CaCl <sub>2</sub>                | 5,41                              | +               | 0,77                | 0           |
| 2% Na <sub>2</sub> SiO <sub>3</sub> | 5,30                              | 0               | 0,91                | +           |
| Referenz Ca(OH) <sub>2</sub>        | 4,70                              |                 | 0,77                |             |

NaOH weist sowohl eine hohe Alkalität als auch eine ausgeprägte Hygroskopizität auf und zeigt daher die schnellste Reaktionsgeschwindigkeit sowie die höchste Absorptionsmasse. MgCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub> besitzen zwar keine hohe Alkalität, jedoch eine starke Hygroskopizität. Die Versuche zeigen bei diesen Substanzen eine erhöhte Sorptionsgeschwindigkeit, allerdings ohne eine signifikante Zunahme der Sorptionsmasse. Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> verfügt über eine höhere Alkalität, jedoch über eine geringere Hygroskopizität. In den Versuchen ist eine deutlich erhöhte Sorptionsmasse zu erkennen, die Reaktionsgeschwindigkeit liegt jedoch unter derjenigen von MgCl<sub>2</sub> und CaCl<sub>2</sub>. Aus den Versuchsergebnissen lässt sich erkennen, dass die Massenzunahme in gewissem Maße mit der Alkalität der Additive korreliert. Gleichzeitig beeinflussen sowohl die Alkalität als auch die Hygroskopizität die Sorptionsgeschwindigkeit der Proben.

Die TGA-Experimente zeigen, dass NaOH innerhalb der Gruppe der hygroskopischen Stoffe das vielversprechendste Additiv ist.

## Chemischer Promotor

In dieser Gruppe ist nach Begründung lediglich  $\text{NaNO}_3$  potenziell von Interesse. Da  $\text{NaNO}_3$  jedoch bereits in der vorherigen Versuchsreihe untersucht wurde und dabei keine deutliche Verbesserung zeigte, ergibt sich für diese Stoffgruppe kein geeignetes Additiv.

### 1.3 AP 3: Etablierung der Versuchsmethodik für die Technikumsuntersuchungen (FE 2 &3)

In AP 3 sind alle notwendigen Schritte zur Vorbereitung der Technikumsuntersuchungen (AP 4 – AP 6) bei FE 2 zusammengefasst. Es adressiert insbesondere die Etablierung einer *in situ* Methodik zur Identifikation von Zwischenprodukten am Sorbenspartikel während des  $\text{SO}_2$ -Umsatzes.

#### 1.4 AP 3.1: Entwicklung und Aufbau der *in-situ* Analytik (FE 3)

In diesem Arbeitspaket sollte die Entwicklung und der Aufbau einer Raman-basierten *in-situ* Analytik erfolgen. Dazu wurde ein Ramansystem von Wasatch Photonics mit einer Anregungswellenlänge von 785 nm beschafft. Das Ramansystem wurde basierend auf Voruntersuchungen mit einem Bestandssystem mit 660 nm und 532 nm Anregungswellenlänge ausgewählt. Das System ist portabel und die Anregungswellenlänge von 785 nm reduziert Fluoreszenzuntergründe, die bei den Vorversuchen aufgetreten sind.

Um grundlegende Informationen über die während der  $\text{SO}_2$ -Adsorption an Kalkhydrat ablaufenden Prozesse zu gewinnen und geeignete Referenzspektren für die anschließende modellbasierte Auswertung bereitzustellen, wurde das Ramansystem zunächst für *ex-situ*-Versuche eingesetzt.

Der in Zusammenarbeit mit FE 2 entwickelte Versuchsaufbau setzt sich aus einer Gasaufbereitungseinheit zur definierten Konditionierung der eingesetzten Reaktionsgase sowie einer Probenkammer in Form einer temperierten Durchflusszelle zusammen, in der die Feststoffprobe kontrolliert beaufschlagt werden konnte. Eine schematische Darstellung des entwickelten Versuchsaufbaus findet sich in Abbildung 15.

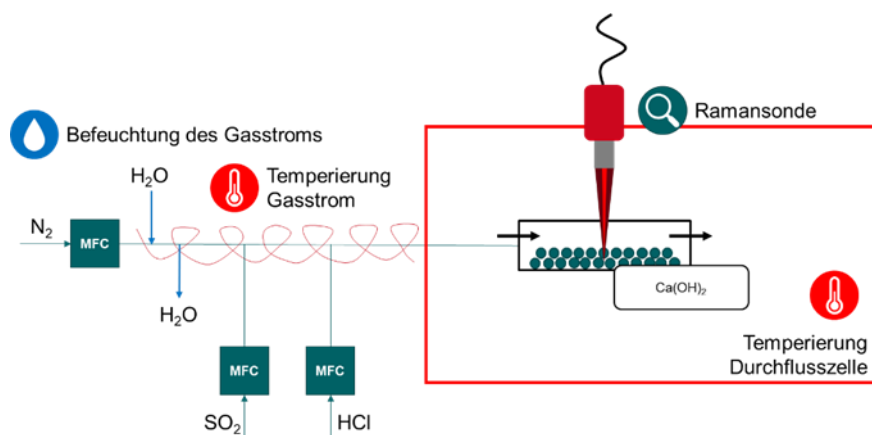


Abbildung 15: Schematische Darstellung der Durchflussküvette inklusive Peripherie zur Gasstromaufbereitung. Die Durchflusszelle ist rot umrandet.

Der Sondenkopf des Ramansystems wird mithilfe einer für diesen Zweck konzipierten Halterung über der Durchflusszelle positioniert, damit die Probe sich im Fokus des Laserstrahls befindet. Zur Probenpräparation wurde das Kalkhydrat verdichtet und anschließend mithilfe einer Trägerfolie in die Durchflusszelle überführt, wodurch eine reproduzierbare Positionierung der Probe im Messbereich gewährleistet werden konnte. Mit

dem Versuchsaufbau wurden mehrere *ex-situ*-Versuche durchgeführt und die entwickelte Analytik systematisch getestet.

In Versuchen mit Überströmung des reinen Kalkhydrats durch  $\text{SO}_2$  wurde ein Peak im Ramanspektrum identifiziert, der der Adsorption von  $\text{SO}_2$  am Kalkhydrat zuzuordnen ist und nach Literaturrecherche gelösten  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ionen zugeordnet werden kann (vgl. Abbildung 25) [7]. Bei der Beaufschlagung der Probe mit HCl-haltigen Gasströmen wurde ein ausgeprägter Fluoreszenzuntergrund beobachtet, dessen Intensität im Verlauf des Experiments zunahm.

Nach Auftreten des Fluoreszenzuntergrundes in den aufgenommenen Ramanspektren, wurde der Versuchsaufbau grundlegend überarbeitet und die Peripherie größtenteils ersetzt. Es wurden neue Druckminderer mit Gasspülblock beschafft, die es ermöglichen, den gesamten Versuchsaufbau mit Stickstoff zu spülen. Die zum Mischen der Gasströme eingesetzten Metallrohre, sowie die eingefärbten Schläuche wurden durch farblose Silikonschläuche ersetzt. Damit konnte ausgeschlossen werden, dass Korrosionsprodukte oder Ablagerungen in metallischen Leitungen oder Farbstoffe aus den verwendeten Schläuchen zur Fluoreszenz beitragen.

Zusätzlich wurden sämtliche Schlauchfittings, Nadelventile und Rückschlagventile durch Bauteile aus HCl- und  $\text{SO}_2$ -beständigem Kunststoff ersetzt. Die Befeuchtung des Gasstroms wurde zusätzlich mithilfe einer Gaswaschflasche ausgeführt, die im Gegensatz zu dem zuvor eingesetzten Befeuchter keine metallischen Komponenten enthält. Der finale Versuchsaufbau ist in Abbildung 16 abgebildet. Die Durchflussszelle ist dabei optisch abgeschirmt und temperiert (rot markiert).



Abbildung 16: Finaler Versuchsaufbau Durchflussszelle. Links abgetrennte Gasversorgung in Abzug 1. Rechts Abzug 2 mit optisch abgeschirmter und temperierter Durchflussszelle, rot umrandet, und Peripherie zur Gasversorgung.

### 1.5 AP 3.2: Adaptierung der Versuchsanlagen im Technikum (FE 2)

Der Fokus dieses Unterarbeitspakets lag auf den vorbereitenden Arbeiten an den Versuchsanlagen Batchreaktor und kontinuierliche Feuerungsanlage im Technikumsmaßstab für die experimentellen Untersuchungen in AP 4 (vgl. Kapitel 1.6) und AP 6 (vgl. Kapitel 1.8). Die Wirkung der in AP 4 unter synthetischen Abgasbedingungen erprobten Additivmaterialien und ihrer Mischungen mit Kalkhydrat sollte in einem weiteren Schritt im kontinuierlichen Versuchsbetrieb mit realen Abgasen erprobt werden (AP 6).

Hierzu kam eine Wirbelfeuerung im Technikum der FE 2 zum Einsatz, die unter anderem für die Verbrennung von Klärschlämmen geeignet ist. Der Einsatz von Klärschlamm als Brennstoff repräsentiert einen der Anwendungsfälle für die additivierten Kalksorbentien, nämlich  $\text{SO}_2$ -reiche und HCl-arme Abgase. Der Einsatz eines realen Brennstoffes ermöglichte es, den Einfluss eines praxisrelevanten, heterogenen Abgases auf die

Abscheideleistung der Additivmaterialien zu untersuchen. Mögliche antagonistische Effekte durch unvorteilhafte Staubbestandteile oder gasförmige Spezies, die im synthetischen Prozess nur eingeschränkt abgebildet werden können, sollten identifiziert werden, um mögliche Querempfindlichkeiten des Abscheideprozesses auf bestimmte Abgasbestandteile zurückführen zu können.

#### *Batchreaktor*

Zur reproduzierbaren Aufnahme von Durchbruchkurven wurde ein Versuchsstand aus dem abgeschlossenen AIF-IGF-Vorhaben 18674N im Technikumsmaßstab („MiniPlant“) optimiert und erfolgreich in Betrieb genommen, der die synthetische Erzeugung von Gasen zur Nachbildung industrieller Emissionsprofile ermöglicht (siehe Abbildung 17 und Abbildung 18).

Die vorgenommenen Optimierungsarbeiten konzentrierten sich insbesondere auf sicherheitstechnische Maßnahmen, die für den Betrieb mit schadstoffhaltigen Gasen erforderlich sind. Dazu zählen die Verbesserung der Anlagendichtheit, die Installation stationärer Gaswarneinrichtungen, die Einrichtung eines aktiv entlüfteten Gasschranks für Prüfgasflaschen sowie die Erweiterung der Messtechnik.

Zur Bewertung der SO<sub>2</sub>-Abscheideleistung wurde die SO<sub>2</sub>-Ausgangskonzentration ( $C_{SO_2}$ ) der SO<sub>2</sub>-Eingangskonzentration ( $C_{0,SO_2}$ ) gegenübergestellt. Der Zeitpunkt, bei dem das Verhältnis  $C_{SO_2}/C_{0,SO_2}$  einen Wert von 0,9 erreicht, also nur noch 10 % des einströmenden SO<sub>2</sub> abgeschieden werden, wurde als vollständiger Durchbruch definiert.

Die verwendete Versuchsanlage besteht aus drei Hauptmodulen: Gaskonditionierung, Wirbelschichtreaktor und Gewebefilter. In der Gaskonditionierung wird ein Trägergas aus Sauerstoff (O<sub>2</sub>), Stickstoff (N<sub>2</sub>) und Kohlenstoffdioxid (CO<sub>2</sub>) erzeugt, das anschließend befeuchtet (bis zu etwa 30 Vol.-% H<sub>2</sub>O einstellbar) und auf Temperaturen von bis zu 500 °C aufgeheizt werden kann. Anschließend erfolgt die Zugabe der Schadgase SO<sub>2</sub> und HCl, wobei Konzentrationen im praxisrelevanten Bereich von über 5000 mg/m<sup>3</sup> eingestellt werden können. Die Dosierung der Einzelkomponenten erfolgt über Flaschengase mittels Mass-Flow-Controllern (MFC). In den Wirbelschichtreaktor werden 100 g Sorbensmaterial mittels eines Stempels eingebracht und durch den Gasstrom von 6 m<sup>3</sup>/h i. N. fluidisiert, sodass sich eine stationäre Wirbelschicht ausbildet, in der eine intensive Durchmischung erfolgt, um die Abscheidewirkung unter definierten Bedingungen zu untersuchen. Die SO<sub>2</sub>-Eingangskonzentration wurde vor der Zugabe des jeweiligen Feststoffs durch Nullmessungen ohne Sorbens bestimmt. Zur kontinuierlichen Erfassung der Gaskomponenten kam ein Infrarotfilterfotometer (Modell: MCS100E, Fa. SICK) mit beheizter Entnahmesonde zum Einsatz.

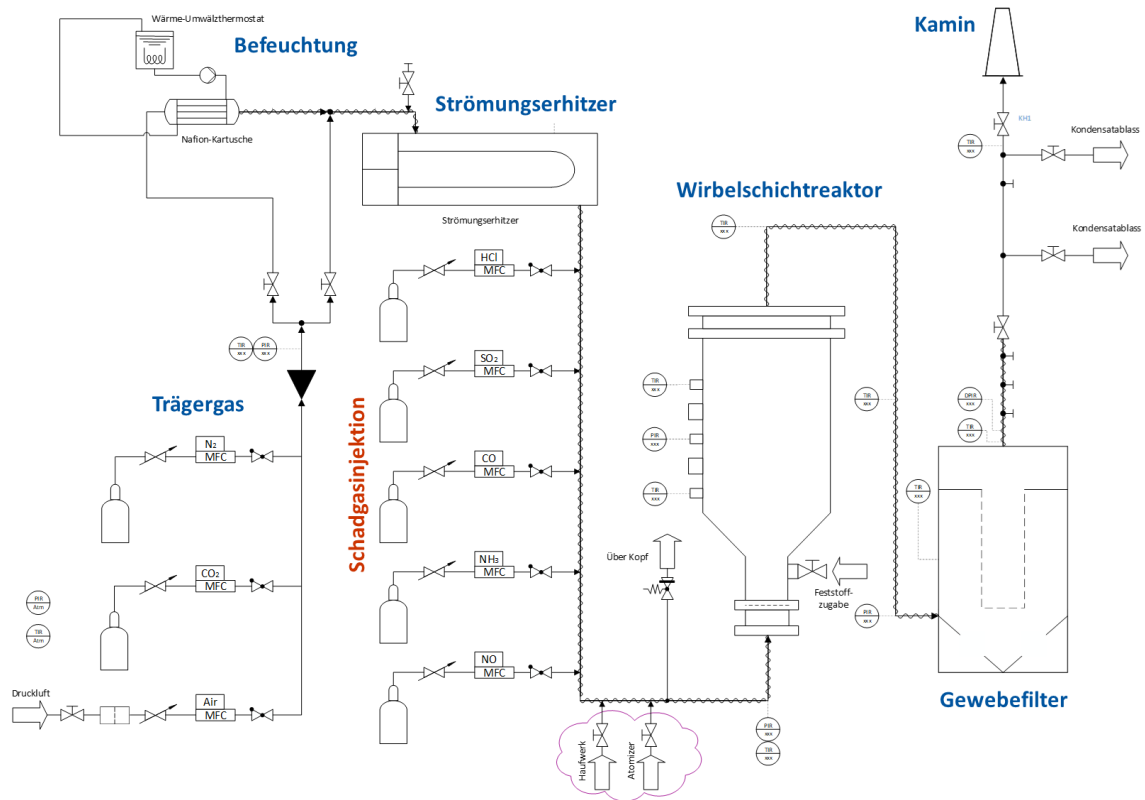


Abbildung 17: R&I Versuchsstand zur Herstellung synthetischer Abgase



Abbildung 18: Versuchsaufbau zur Durchführung der Batchversuche im Technikum der FE 2 – Konditionierung (1), Wirbelschichtreaktor (2), Gewebefilter (3), Messstelle (4) und aktiv entlüfteter Gasschrank (5)

Ein wesentlicher Bestandteil der Arbeiten war der Umbau des Wirbelschichtreaktors zur Integration der in situ-Analytik. Hierzu wurden optische Zugänge auf unterschiedlichen Ebenen des Reaktors angebracht. Die Umsetzung stellte eine konstruktive Herausforderung dar, da ausreichend große optische Fenster mit hoher



Dichtheit realisiert werden mussten. Zusätzlich wurde eine kontinuierliche Stickstoffspülung implementiert, um Ablagerungen zu vermeiden und die optische Zugänglichkeit während des Betriebs aufrechtzuerhalten.

Die Positionierung der optischen Zugänge zum Reaktor erfolgte unter Berücksichtigung der begrenzten Signalintensität der Ramanspektroskopie. Aufgrund der grundsätzlich schwachen Ramanstreuung und der mit zunehmendem Abstand abnehmenden Signalstärke wurde angestrebt, die optischen Zugänge möglichst nah am Partikelraum zu platzieren. Infolge der genannten konstruktiven und prozessbedingten Einschränkungen konnte jedoch nur eine Distanz realisiert werden, die für den Einsatz der Ramanspektroskopie messtechnisch ungünstig ist, da sie mit einer zusätzlichen Abschwächung des Raman-Signals verbunden ist. Die adaptierten Anlagenkomponenten sind in Abbildung 29 dargestellt.

Verzögerungen bei der Umsetzung der baulichen Maßnahmen resultierten insbesondere aus dem erhöhten konstruktiven Aufwand bei der Integration der optischen Zugänge, zusätzlichen Anforderungen an die Anlagendichtheit im Umgang mit HCl- und SO<sub>2</sub>-haltigen Gasen sowie aus Lieferverzögerungen sicherheitsrelevanter Komponenten.

#### *Kontinuierliche Technikumsfeuerung*

Abbildung 19 zeigt eine Skizze der Haupt- und Nachbrennkammer der Wirbelfeuerung im Technikum der FE 2 zur Monoklärschlammverbrennung. Die Wirbelfeuerung besteht aus zwei aufeinanderfolgenden Brennkammern, der Haupt- und der Nachbrennkammer. In der Hauptbrennkammer wird getrockneter Klärschlamm über eine Dosierschnecke zugeführt und am Ofenboden durch Primärluft und rezirkuliertes Rauchgas fluidisiert. Der Brennstoff bildet zusammen mit dem Gasstrom zwei rotierende Wirbel. Grobe Aschepartikel und Störstoffe werden am Boden der Hauptbrennkammer über eine Schnecke ausgetragen, während Rauchgas und Flugasche die Hauptbrennkammer über eine Öffnung im oberen Bereich der Rückwand verlassen. Eine Sekundärlufteindüsung im Übergang zur Nachbrennkammer ermöglicht die Nachoxidation von Gasphase und Partikeln.

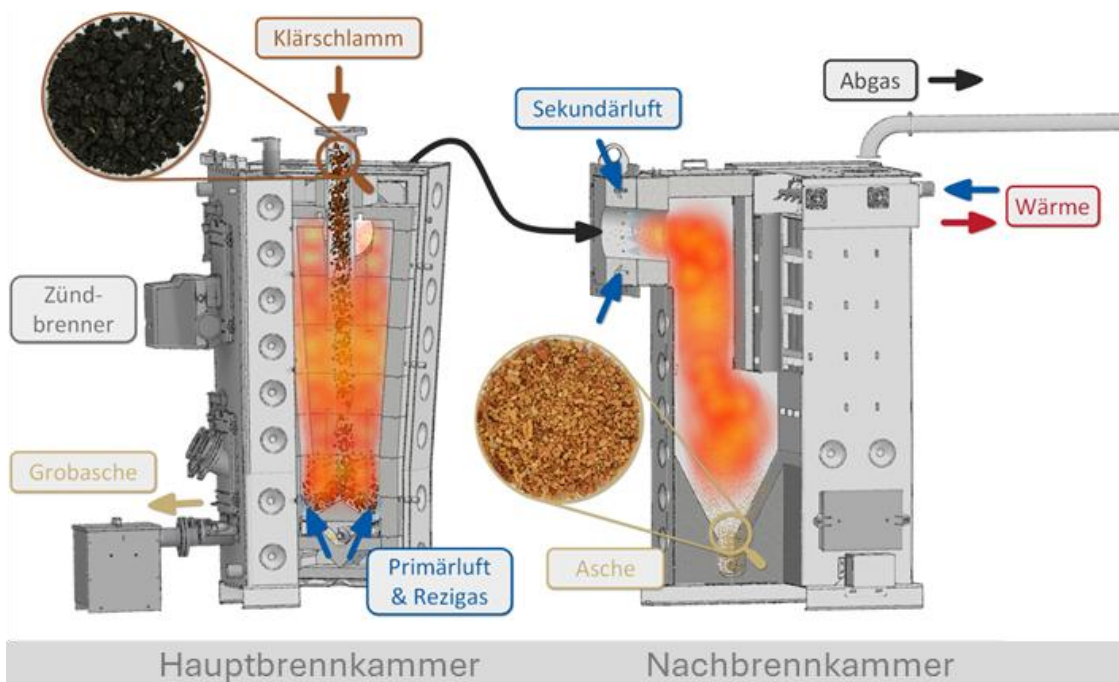


Abbildung 19: Technische Darstellung der Wirbelfeuerung im Technikum der FE 2 [8]

Grobe Flugaschepartikel werden durch Umlenkung des Gasstroms am Boden der Nachbrennkammer abgeschieden. Das auf ca. 180–200 °C abgekühlte Rauchgas wird schließlich über eine Rohrleitung zur Abgasreinigung (vgl. Abbildung 20) geführt. Die Abgasreinigung basiert auf dem Prinzip der Trockensorption und umfasst eine Dosiereinheit, einen Umlenkreaktor sowie einen Gewebefilter. Im üblichen Versuchsbetrieb wird als Sorptionsmittel SOLVAIR S350 AC4 eingesetzt, also Natriumhydrogencarbonat ( $\text{NaHCO}_3$ ) mit einer Beimischung von 4 % Aktivkohle. Das Sorptionsmittel wird im Normalbetrieb über einen Schneckendosierer in den Umlenkreaktor gefördert, in dem sich  $\text{NaHCO}_3$  bei 140–180 °C thermisch zu  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  zersetzt und mit dem im Rauchgas enthaltenen  $\text{SO}_2$  zu  $\text{Na}_2\text{SO}_3$  bzw.  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  reagiert. Die beigemischte Aktivkohle adsorbiert Schwermetalle und organische Schadstoffe.

Für die Versuche zur Übertragung der unter synthetischen Abgasbedingungen ermittelten Sorbensmischungen auf den kontinuierlichen Betrieb mit realen Abgasen wurde abweichend vom üblichen Versuchsbetrieb eine pneumatische Zuführung der Sorbentien gewählt. Dies war erforderlich, da die zu untersuchenden Sorbensmischungen im Versuchsmaßstab nicht über das im Normalbetrieb eingesetzte Dosiersystem bereitgestellt werden konnten und zugleich eine flexible sowie kontinuierliche Dosierung gewährleistet werden sollte.

Die Anbindung des Haufwerkdispergierers (Firma: Topas, Modell: SAG 410 H) an den nachgeschalteten Umlenkreaktor der Wirbelfeuerung wurde mit Schlauch- und Kleinflanschverbindungen realisiert. Das im aufgesetzten Behälter integrierte Krähwerk fördert den Feststoff kontinuierlich auf ein Förderband, dessen Geschwindigkeit variabel eingestellt werden kann. Am Ende des Förderbands wird der Feststoff über eine Injektordüse erfasst und mithilfe von Druckluft pneumatisch durch einen Schlauch transportiert und in den Umlenkreaktor eingebracht.

An einem Gewebefilter wird das beladene Sorbat abgeschieden und nach Abreinigung der Filtertaschen mittels Druckluftstößen in einem Sammelbehälter aufgefangen. Die brennstoffbedingt hohe  $\text{SO}_2$ -Konzentration wird auf diese Weise von Konzentrationen bis zu 5.000  $\text{mg}/\text{m}^3$  i. N. auf Werte unterhalb des geltenden Grenzwerts von 30  $\text{mg}/\text{m}^3$  i. N. gemäß 17. BImSchV gesenkt. Nach der Abgasreinigung wird das Rauchgas über einen Saugzug in den Kamin geleitet.

Zur Bestimmung der gasförmigen Komponenten entlang der Rauchgasstrecke werden verschiedene Messpunkte (MP) genutzt. Das Rauchgas wird vor dem Umlenkreaktor mit einem Infrarotfilterfotometer erfasst. Die Gaszusammensetzung nach dem Flugstrom wird mittels NDIR bestimmt. Nach dem Gewebefilter erfolgt die Emissionsmessung mittels FTIR, um die Einhaltung aller Grenzwerte gemäß 17. BImSchV zu prüfen.

Der umgebaute Umlenkreaktor samt Gewebefilter und angeschlossenen Entnahmesonden für die genannte Messtechnik ist in Abbildung 20 dargestellt. Neben der integrierten Messtechnik wurde die Strecke so angepasst, dass Verweilzeiten von bis zu 2 s möglich sind. Entlang der Abgasstrecke wurden Kleinflanschverbindungen installiert, um das Eindüsen der verschiedenen Sorbentien bzw. Sorbensmischungen mithilfe eines Haufwerkdispergierers zu ermöglichen. Mittig angesetzte Muffen ermöglichen die Integration optischer Zugänge. Die Rauchgasstrecke ist vollständig isoliert und kann zusätzlich mit Heizbändern beheizt werden. Von einer Implementierung des Ramanspektroskops wurde in AP 6 nach den ersten Erkenntnissen am Wirbelschichtreaktor abgesehen (vgl. Kapitel 1.7.3).

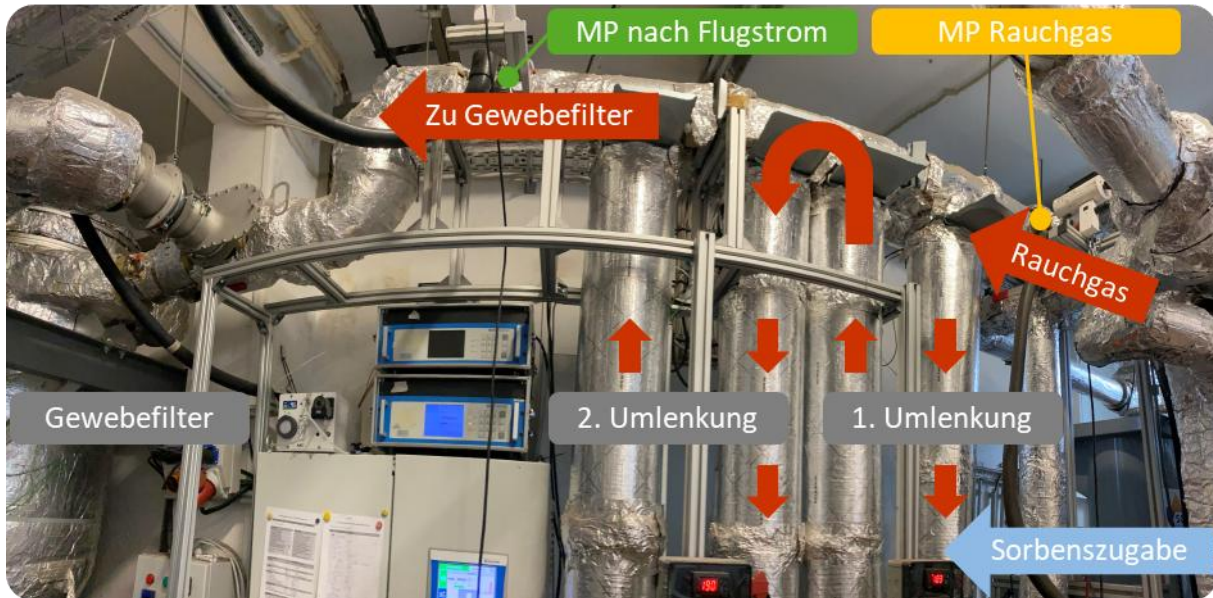


Abbildung 20: Abgasreinigung der Wirbelfeuerung am Technikum der FE 2, bestehend aus Umlenkreaktor, Sorbenszugabe (trocken) und einem Gewebefilter. Schematische Darstellung von Rauchgasführung, Sorbenszugabe und Messpunkten (MP).

## 1.6 AP 4: Batchuntersuchungen im Wirbelschichtreaktor (FE 2)

AP 4 fokussiert sich auf die Übertragung der laboranalytischen Erkenntnisse auf reale Bedingungen der Stoff- und Wärmeübertragung im Technikumsmaßstab. Zur Ermittlung des Abscheide- und Umsatzverhaltens der in AP 2 als geeignet identifizierten Additivmaterialien wurden Batchversuche unter definierten und reproduzierbaren Bedingungen im Technikum der FE 2 durchgeführt.

### Referenzversuche mit reinem Kalkhydrat

Als Referenz wurden Versuche mit reinem Kalkhydrat (Firma: Fels, Typ: WKH 2/2) durchgeführt, um die für die Umsatzsteigerung verantwortlichen Effekte weiter zu untersuchen und im Vergleich bewerten zu können. Neben dem Einfluss der Additivierung wurde dabei auch der Einfluss gasseitiger Randbedingungen auf die  $\text{SO}_2$ -Abscheideleistung von reinem Kalkhydrat untersucht.

Zunächst wurden die Randbereiche des Untersuchungsraums systematisch erfasst ( $\text{H}_2\text{O}$  = 0 bis 25 Vol.-%,  $\text{SO}_2$  = 0 bis  $2500 \text{ mg/m}^3$  i. N., tr. und  $\text{HCl}$  = 0 bis  $2850 \text{ mg/m}^3$  i. N., tr.). Diese Messungen dienen der Einordnung der weiteren Versuche. Die Reaktortemperatur wurde bei allen Versuchen konstant bei  $140^\circ\text{C}$  gehalten (siehe Tabelle 3).

Die Reproduzierbarkeit der Versuchsergebnisse ist als gut zu bewerten, was durch die wiederholte Durchführung der Versuchspunkte 1 und 2 (vgl. Abbildung 21) bestätigt werden konnte. Die relevanten Randbedingungen wie Temperatur, Befeuchtung und Gaszusammensetzung lassen sich stabil und zuverlässig einstellen. Die Referenzversuche 1 und 2 mit reinem Kalkhydrat bei 25 Vol.-%  $\text{H}_2\text{O}$  und  $0 \text{ mg/m}^3$  i. N., tr.  $\text{HCl}$  zeigen, dass nach 30 Minuten Versuchsdauer  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen im Abgas von etwa 92 % der  $\text{SO}_2$ -Eingangskonzentration erreicht wurden.

Der Einfluss des Wasserdampfgehalts und der  $\text{HCl}$ -Konzentration im Abgas wird anhand der Versuchspunkte 3 und 4 deutlich. Versuchspunkt 3 wurde unter trockenen Bedingungen bei einer  $\text{HCl}$ -Konzentration von  $2850 \text{ mg/m}^3$  i. N., tr. und einer  $\text{SO}_2$ -Konzentration von  $2500 \text{ mg/m}^3$  i. N., tr. durchgeführt, was einem molaren

Cl/S-Verhältnis von 2 entspricht. Die Abscheideleistung verschlechtert sich im Vergleich zu den Referenzversuchen 1 und 2 deutlich. Dies ist auf die wesentlich höhere Reaktivität von Kalkhydrat gegenüber HCl im Vergleich zu SO<sub>2</sub> zurückzuführen. Die reaktiven Zentren werden bevorzugt mit HCl-Molekülen besetzt, sodass SO<sub>2</sub> schneller durchbricht. Wird bei gleichbleibender Konzentration der Schadgase der Wasserdampfgehalt auf 25 Vol.-% erhöht, verbessert sich die SO<sub>2</sub>-Abscheideleistung gegenüber den Referenzversuchen. Nach 30 Minuten wurde noch kein vollständiger Durchbruch erreicht; etwa 23 % des einströmenden SO<sub>2</sub> wurden noch abgeschieden. Dies deutet darauf hin, dass der in der Literatur [9] beschriebene positive Einfluss des Reaktionsprodukts CaCl<sub>2</sub> auch unter den hier untersuchten Bedingungen wirksam sein könnte. Der zugrunde liegende Mechanismus wird darauf zurückgeführt, dass CaCl<sub>2</sub> aufgrund seiner hygroskopischen Eigenschaften die Partikelfeuchte erhöht und so die Ausbildung einer Hydrathülle an den Kalkhydratpartikeln begünstigt. Dies kann die Dissoziation und Ionenbildung der Reaktionspartner fördern und damit den SO<sub>2</sub>-Umsatz am Kalkpartikel begünstigen.

Auch die eingestellte SO<sub>2</sub>-Eingangskonzentration (Versuchspunkt 5) und die eingesetzte Sorbensmenge (Versuchspunkt 6) beeinflussen die Abscheidewirkung. So wurde bei Versuchspunkt 5 die SO<sub>2</sub>-Eingangskonzentration auf 500 mg/m<sup>3</sup> i. N., tr. verringert. Die 100 g Kalkhydrat werden dadurch entsprechend langsamer beladen, die Kurve verläuft flacher und der Durchbruch tritt später ein. Eine Verdopplung der Sorbensmenge auf 200 g bei ebenfalls 500 mg/m<sup>3</sup> i. N., tr. SO<sub>2</sub>-Eingangskonzentration führt zu einer weiteren Abflachung des Verlaufs. Die Anzahl der aktiven Ca-Zentren wurde verdoppelt, was sich in den Ergebnissen in Form einer verbesserten SO<sub>2</sub>-Abscheidung widerspiegelt.

Die Referenzversuche 1 und 4 wurden für die Versuche mit hygroskopischen Additiven und Puzzolanen als Vergleichskurven herangezogen. Im Folgenden werden sie als „KH 1“ beziehungsweise „KH 2“ bezeichnet. Damit wird der Bereich zwischen der Abscheidung mit reinem Kalkhydrat unter Referenzbedingungen und der unter den untersuchten Randbedingungen höchsten erfassten Abscheideleistung abgebildet.

*Tabelle 3: Randbedingungen der Referenzversuche 1 bis 6 mit reinem Kalkhydrat AP 4 bei T<sub>Reaktor</sub> = 140°C*

| VP              | Kalkhydrat [g] | H <sub>2</sub> O [Vol-%] | SO <sub>2</sub> mg/m <sup>3</sup> , tr | HCl mg/m <sup>3</sup> , tr | O <sub>2</sub> , tr [Vol-%] | CO <sub>2</sub> , tr [Vol-%] |
|-----------------|----------------|--------------------------|----------------------------------------|----------------------------|-----------------------------|------------------------------|
| <b>1 (KH1)</b>  | 100            | 25                       | 2500                                   | 0                          | 8                           | 11                           |
| <b>2</b>        | 100            | 25                       | 2500                                   | 0                          | 8                           | 11                           |
| <b>3</b>        | 100            | 0                        | 2500                                   | 2850                       | 8                           | 11                           |
| <b>4 (KH 2)</b> | 100            | 25                       | 2500                                   | 2850                       | 8                           | 11                           |
| <b>5</b>        | 100            | 25                       | 500                                    | 0                          | 8                           | 11                           |
| <b>6</b>        | 200            | 25                       | 500                                    | 0                          | 8                           | 11                           |

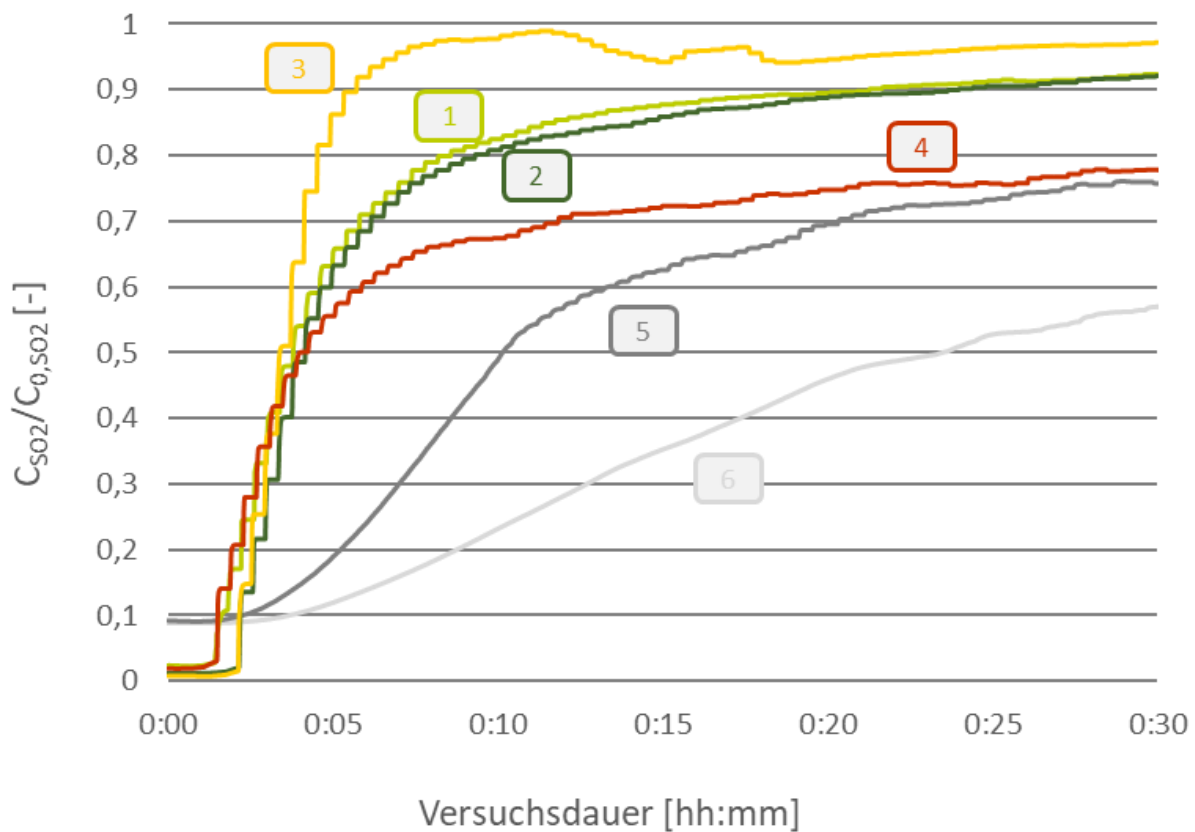


Abbildung 21: Referenzversuche mit Versuchspunkten 1 bis 6 unter Variation der Sorbensmenge, Wasserdampfgehalt, HCl- und SO<sub>2</sub>-Konzentration, mit konstantem Volumenstrom (100 l/min i.N.), O<sub>2</sub>- und CO<sub>2</sub>-Gehalt

Auf Basis der Ergebnisse aus AP 2 wurden die drei hygroskopischen Stoffe CaCl<sub>2</sub>, Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> und NaOH für weitere Versuche im Wirbelschichtreaktor ausgewählt, mit dem Ziel, die Partikelfeuchte zu erhöhen. Abbildung 22 zeigt die Durchbruchkurven der ersten Tastversuche mit den genannten Stoffen bei einer Beimischung von jeweils 2 Ma.-% zu 100 g Kalkhydrat. Im Vergleich zu reinem Kalkhydrat (KH 1) verbessert sich die SO<sub>2</sub>-Abscheideleistung beim Einsatz der jeweiligen hygroskopischen Stoffe. Nach 30 Minuten ist noch kein vollständiger Durchbruch erreicht; das Konzentrationsverhältnis liegt bei etwa 88 %. Der flachere Kurvenverlauf weist auf einen verbesserten Stofftransport hin. Insbesondere für NaOH nähert sich die Abscheideleistung zu Beginn des Versuchs (bis etwa 10 Minuten) der Referenzkurve KH 2 an. Dieses Verhalten steht in guter Übereinstimmung mit den Ergebnissen aus AP 2, wonach NaOH aufgrund seiner hohen Alkalität und ausgeprägten Hygroskopizität die höchste Reaktionsgeschwindigkeit und Absorptionsmasse aufweist.



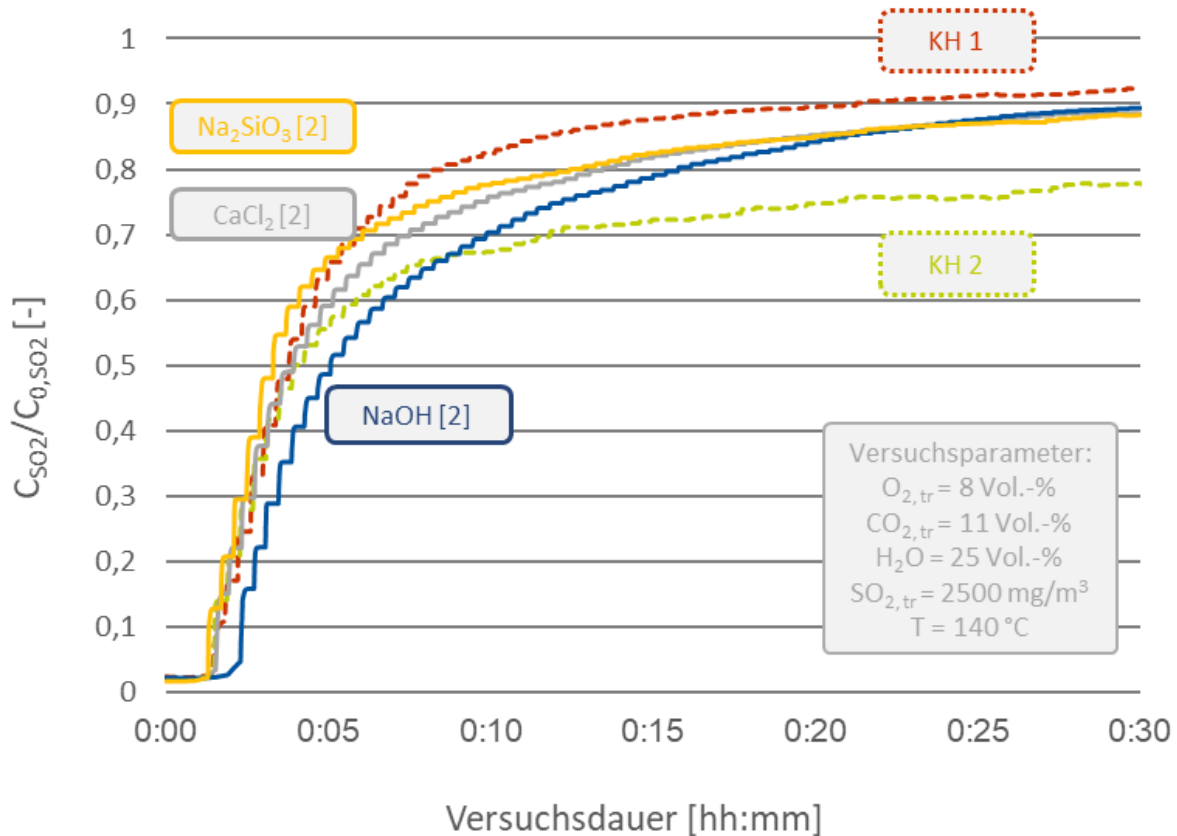


Abbildung 22: Durchbruchkurven der hygroskopischen Stoffe  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{NaOH}$  unter Angabe der Additivmenge [Ma.-%] auf 100 g Kalkhydrat mit Referenzkurven KH 1 und KH 2 [6]

Ebenfalls auf Basis der Ergebnisse aus AP 2 sowie der Erkenntnisse aus dem Vorgängerprojekt SO200+ wurden Puzzolane aus Papierschlamm (PS) und aus Flugasche (FA) eines Braunkohlkraftwerks hergestellt und sowohl als eigenständige Sorbentien als auch als Additive zu Kalkhydrat untersucht. Die Durchbruchkurven der weiteren Versuche mit puzzolanischen Zuschlagstoffen sind in Abbildung 23 dargestellt. Für die Versuche wurden entweder 100 g Kalkhydrat mit jeweils 2 Ma.-% des jeweiligen Puzzolans als Additiv versetzt oder vollständig durch das entsprechende Puzzolan ersetzt (100 Ma.-%).

Der Einsatz von Flugasche als Additiv (FA [2]) führte zu einer deutlichen Steigerung der Abscheideleistung, erkennbar an einem abgeflachten Kurvenverlauf. Als Ursache wird vermutet, dass die beigemischten Flugaschepartikel den Stofftransport verbessern. In Übereinstimmung mit in der Literatur beschriebenen Beobachtungen [10, 11] ist denkbar, dass die feinen  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Partikel an den größeren Aschepartikeln anlagern und dadurch die Bildung von Kalkagglomeraten vermindert wird. Dies könnte zu einer besseren Verteilung des Kalkhydrats, einer geringeren Verklumpung und damit zu einer verbesserten Zugänglichkeit reaktiver Oberfläche führen. Wird FA hingegen als alleiniges Sorbens eingesetzt, reduziert sich die Abscheideleistung. Eine mögliche Erklärung hierfür ist der vergleichsweise niedrige Calciumgehalt (siehe Abbildung 4) sowie die geringere spezifische Oberfläche (siehe Abbildung 5).

Das aus Papierschlamm (PS) gewonnene Puzzolan zeigt als eigenständiges Sorbens (PS [100]) zu Beginn eine verbesserte Abscheideleistung. In der Funktion als Additiv (PS [2]) tritt jedoch ein früherer Durchbruch auf. Der bei höheren PS-Anteilen beobachtete flachere Konzentrationsanstieg deutet auf eine verbesserte Verfügbarkeit reaktiver Calciumzentren hin.



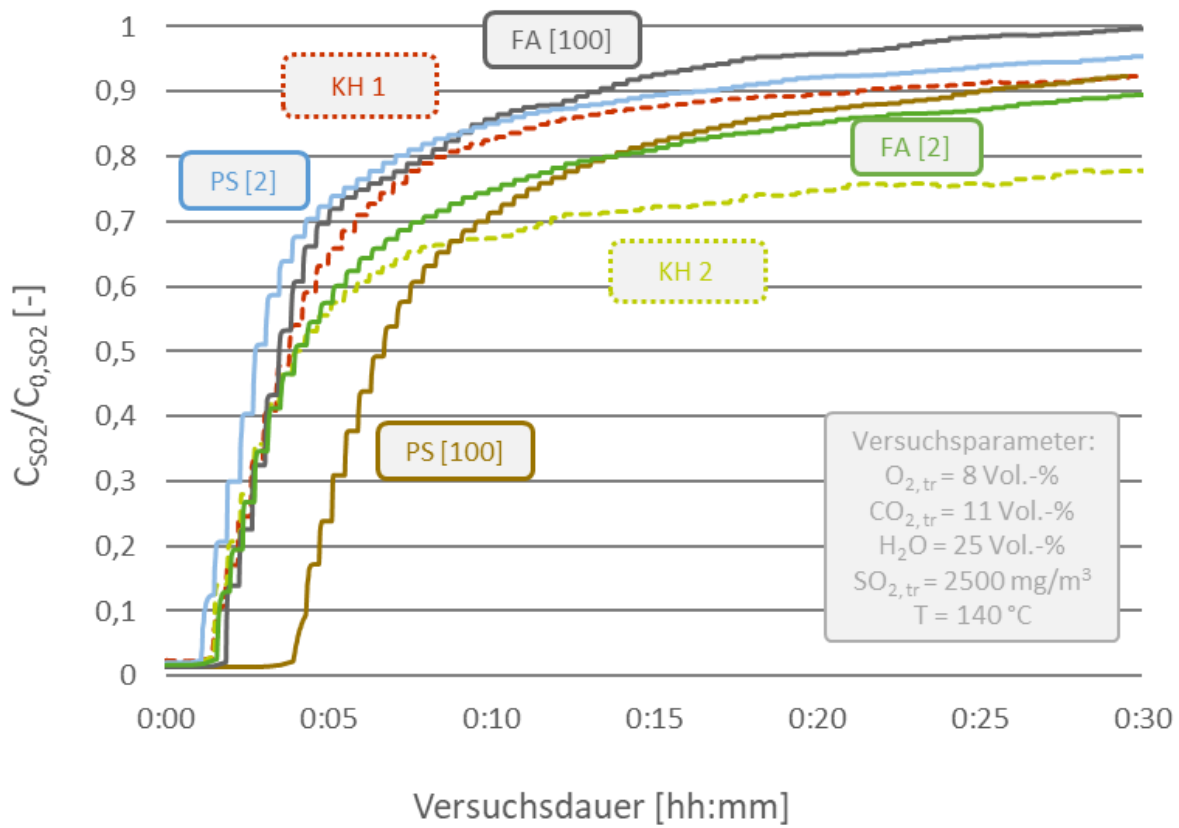


Abbildung 23: Durchbruchkurven puzzolanische Zuschlagstoffe aus Papierschlamm (PA) und Flugasche (FA) unter Angabe der Additivmenge [Ma.-%] auf 100 g Kalkhydrat mit Referenzkurven KH 1 und KH 2 [6]

## 1.7 AP 5: Begleitende speziierende Analytik (FE 3)

Ziel dieses Arbeitspakets war die Anwendung des in AP 3 aufgebauten Ramansystems zur kontinuierlichen Begleitung der in AP 4 und AP 6 durchgeführten Versuche an den Technikumsanlagen. Vorgesehen war eine kontinuierliche Messwerterfassung mit Messzeiten unter einer Minute pro Messpunkt zur Bestimmung der Partikelzusammensetzung sowie deren zeitlicher Veränderung während des Prozessverlaufs. Ein wesentlicher Schwerpunkt lag auf der qualitativen und quantitativen Auswertung der Raman-Spektren mittels eines modularen Indirect Hard Modeling (IHM) Algorithmus, der zunächst die Identifikation unbekannter Spezies und darauf aufbauend deren Quantifizierung ermöglichen sollte. Ergänzend zu den geplanten *in-situ* Messungen wurden die in AP 3.1 beschriebenen Versuche in der Durchflusszelle durchgeführt, die zum Aufbau, der Kalibrierung und Validierung der IHM-Modelle genutzt werden sollten und letztlich die Grundlage für die Bewertung der Übertragbarkeit auf komplexe technische Prozesse bildeten.

### 1.7.1 Erweiterung des Spektrenauswertalgorithmus Indirect Hard Modeling

Teil des Arbeitspakets 5 war die Entwicklung eines modularen IHM<sup>2</sup>-Auswertalgorithmus. IHM ist für die Analyse von Feststoffspektren geeignet, da sie auf physikalischen Modellannahmen basiert und dadurch eine robuste Unterscheidung verschiedener Spezies ermöglicht.

Der Auswertalgorithmus wurde zu diesem Zweck in der Programmiersprache Python aufgesetzt. Die Programmierung in Python ermöglicht die Umsetzung eines modularen Aufbaus, bei dem einzelne Schritte der Spektrenauswertung, wie Vorverarbeitung, Peakmodellierung und Parameteroptimierung, klar getrennt und mit bestehenden Packages kombiniert werden können. Zudem ist der Algorithmus jederzeit um weitere Funktionen erweiterbar. Im Gegensatz zu kommerziell erhältlichen IHM-Auswertetools (Peaxakt) wurden zur Modellierung der Spektren Voigt-Funktionen anstelle von Pseudo-Voigt-Funktionen verwendet, da Voigt-Funktionen eine exaktere physikalische Beschreibung der Peakform liefern. Dadurch können Überlagerungen von Peaks präziser modelliert und Parameter wie Peakbreite, Symmetrie und Höhe realistischer bestimmt werden, was insbesondere für die differenzierte Unterscheidung von Spezies in Feststoffspektren von Vorteil ist.

Der klassische IHM-Ansatz wurde nach Programmierung der grundlegenden Strukturen um die Nachverfolgung von einzelnen Peakparametern ergänzt. Die Nachverfolgung der Peakparameter ermöglicht die Differenzierung von Spezies, deren Peaks sich überlagern, und somit die Analyse von beispielsweise verschiedenen Hydrierungszuständen.

### 1.7.2 Modellbildung und Auswertung der Versuche in der Durchflussküvette

Zur Auswertung der Versuche in der Durchflusszelle wurden zunächst IHM Modelle erstellt. Diese Modelle bilden die Grundlage für die geplante Übertragung auf *in-situ* Messungen im Wirbelschichtreaktor und erlauben eine zeitaufgelöste, qualitative Analyse der Reaktionen auch bei sich überlagernden Signalen.

Für die Modellierung des  $\text{Ca(OH)}_2$  wurde das in Abbildung 24 dargestellte Reinstoffspektrum verwendet. In dem 99,95 % reinen  $\text{Ca(OH)}_2$  finden sich Spuren von  $\text{CaCO}_3$ , da technisch kein 100 % reines  $\text{Ca(OH)}_2$  hergestellt werden kann. Entsprechend wurde anhand desselben Spektrums sowohl ein Modell für  $\text{Ca(OH)}_2$  als auch für  $\text{CaCO}_3$  gebildet.

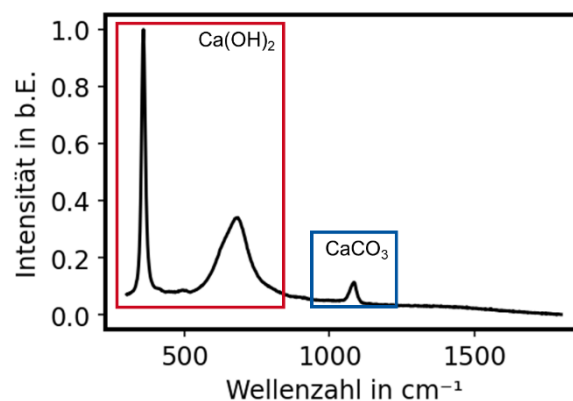


Abbildung 24: Reinstoffspektrum von  $\text{Ca(OH)}_2$

Bei der Überströmung von  $\text{Ca(OH)}_2$  mit  $\text{SO}_2$  im Trägergas Stickstoff konnte das Reaktionsprodukt  $\text{CaSO}_3$  eindeutig identifiziert werden. In Abbildung 25 ist ein aufgenommenes Ramanspektrum aus der Überströmung mit  $\text{SO}_2$  dargestellt. In Gelb ist der  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ramanpeak aus dem  $\text{CaSO}_3$  Ramansignal markiert. Für den  $\text{SO}_3^{2-}$ -Ramanpeak wurde ein eigenständiges IHM-Modell entwickelt.

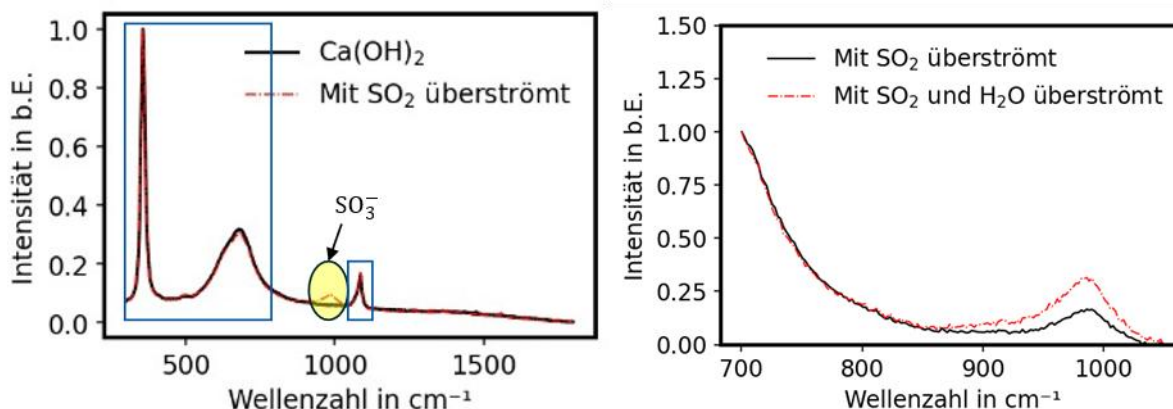


Abbildung 25: Überströmung von Ca(OH)<sub>2</sub> mit SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> (links) und im Vergleich mit SO<sub>2</sub> und H<sub>2</sub>O in N<sub>2</sub> (rechts)

Die Analyse des Versuchs mit SO<sub>2</sub> mithilfe von IHM ergab eine Verschiebung des SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Ramanpeaks zu niedrigeren Wellenzahlen, was auf eine Hydratation des Reaktionsprodukts hindeutet. Zusätzlich zeigte sich eine Veränderung des Verhältnisses von CaCO<sub>3</sub> zu Ca(OH)<sub>2</sub> im Verlauf der Reaktion. Unter Zusatz von Wasserdampf zu der Gasmischung stieg die Intensität des Adsorptionspeak in Relation zum Signal des Ca(OH)<sub>2</sub> und verbreiterte sich von etwa 72 cm<sup>-1</sup> auf ca. 102 cm<sup>-1</sup> Halbwertsbreite, was auf eine stärkere Hydratisierung des CaSO<sub>3</sub> schließen lässt. Diese Beobachtungen entsprechen Literaturangaben [12].

Bei der Überströmung von Ca(OH)<sub>2</sub> mit HCl in Trägergas N<sub>2</sub> traten in den Ramanspektren, wie in AP 3.1 beschrieben, ausgeprägte Fluoreszenzuntergründe auf (vgl. Abbildung 26). Durch den Neuaufbau des *ex-situ* Versuchsaufbaus konnte ausgeschlossen werden, dass das Signal von Komponenten (Farbstoffe in Schläuchen etc.) im Versuchsaufbau produziert wird. Zur Analyse der HCl-Versuche wurde der Fluoreszenzuntergrund als IHM-Komponente modelliert. Die IHM-Auswertung ergab, dass der Fluoreszenzuntergrund nach längerer Ruhezeit ohne HCl-Überströmung wieder verschwand, was auf die Bildung und den anschließenden Verbrauch eines instabilen Zwischenprodukts hindeutet (vgl. Abbildung 26). Basierend auf der Literatur wird dieses Signal dem Zwischenprodukt CaOHCl zugeordnet [13].

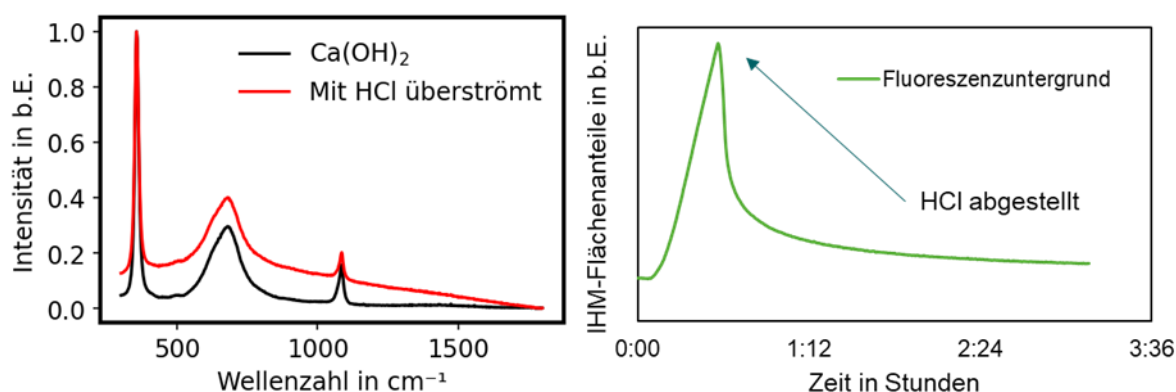


Abbildung 26: Überströmung von Ca(OH)<sub>2</sub> mit HCl. Ramanspektren zu Versuchsbeginn und Versuchsende (links) und IHM-Analyse des Fluoreszenzuntergrunds (rechts).

Der Fluoreszenzuntergrund wurde ohne Wasserdampf im Gasstrom nicht beobachtet. Das Wasser beeinflusste den Reaktionsverlauf und die spektralen Eigenschaften deutlich, was die Bildung eines weiteren Peaks bei 677 cm<sup>-1</sup> beinhaltet, der sich aufgrund des in der Literatur postulierten Reaktionspfades dem hydrierten

CaCl<sub>2</sub> zuordnen lässt (vgl. Abbildung 27 (links)) [14]. Zusätzlich ließ sich die Hydrierung des Reaktionsprodukts CaCl<sub>2</sub> durch das Auftreten eines Wasserpeaks bei etwa 1650 cm<sup>-1</sup> nachvollziehen (vgl. Abbildung 27 (rechts)).

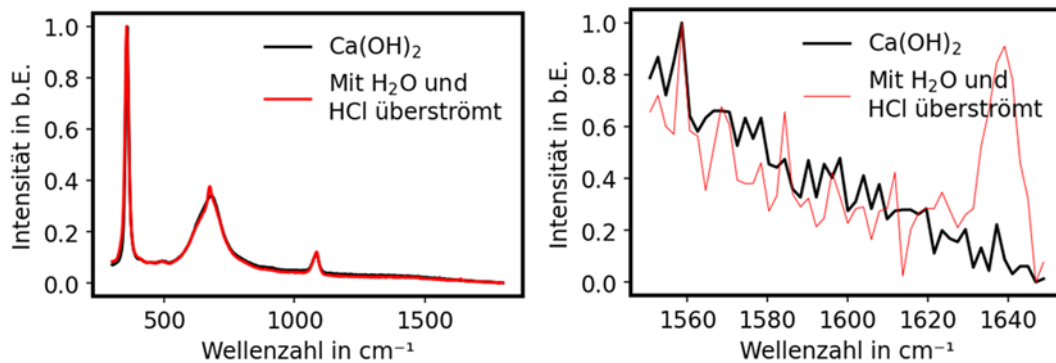


Abbildung 27: Ramanspektren zu Versuchsbeginn und Versuchsende bei Überströmung von Ca(OH)<sub>2</sub> in der Durchflusszelle mit HCl und H<sub>2</sub>O. Gesamter ausgewerteter Spektralbereich (links) und vergrößerter Wasserpeak (rechts).

In Experimenten mit den beiden Komponenten HCl und SO<sub>2</sub>, mit und ohne H<sub>2</sub>O, zeigten sich überlagerte Effekte der zuvor beschriebenen Einzelreaktionen. Insbesondere unter feuchten Bedingungen konnten sowohl Hinweise auf hydratisiertes CaSO<sub>3</sub> als auch auf hydriertes CaCl<sub>2</sub> beobachtet werden.

Bei der Überströmung von Ca(OH)<sub>2</sub> mit einem Gasgemisch aus SO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> (Trärgas N<sub>2</sub>) unter feuchten Bedingungen wurde die Bildung von Calciumsulfat (CaSO<sub>4</sub>) beobachtet. In den Ramanspektren konnte ein charakteristischer SO<sub>4</sub><sup>2-</sup>-Peak identifiziert werden, der im Vergleich zu dem zuvor beschriebenen SO<sub>3</sub><sup>2-</sup>-Peak um 3 cm<sup>-1</sup> zu höheren Wellenzahlen verschoben ist. In Abbildung 28 ist ein direkter Vergleich des SO<sub>3</sub><sup>-</sup>- und SO<sub>4</sub><sup>-</sup>-Peaks zu sehen. Aufgrund der spektralen Lage beider Peaks ist bei gleichzeitigem Auftreten von Sulfid- und Sulfatphasen eine Überlagerung wahrscheinlich, was eine eindeutige Differenzierung erschwert.

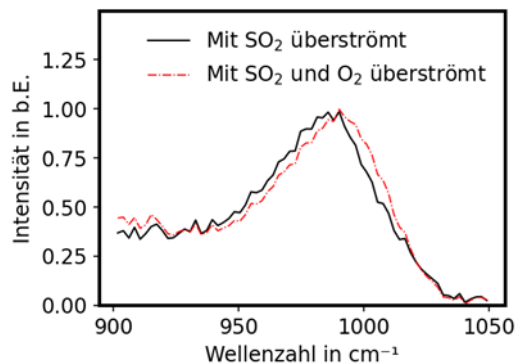


Abbildung 28: Ramanspektren von Ca(OH)<sub>2</sub> mit SO<sub>2</sub> in N<sub>2</sub> und in N<sub>2</sub>/O<sub>2</sub>-Mischung überströmt

### 1.7.3 Übertragbarkeit auf in-situ Versuche im Wirbelschichtreaktor

Die Applikation des Ramansystems am Wirbelschichtreaktor verzögerte sich infolge notwendiger baulicher Maßnahmen, wie in Arbeitspaket 3.2 beschrieben. In Abbildung 29 ist die erfolgreiche Applikation der Ramansonde am Wirbelschichtreaktor zu sehen. Nach der erfolgreichen Herstellung eines optischen Zugangs zum Reaktorinnenraum durch die Installation von zwei Fenstern aus dem Thorlabs-Sortiment wurde zunächst die Wasatch-Ramansonde mithilfe eines selbstgefertigten Adapters mechanisch an das Thorlabs-Haltesystem angebunden. Zur Anpassung an die geometrischen Gegebenheiten des Reaktors wurde an der Wasatch-

Sonde über einen Thorlabsadapter eine Linse mit geeigneter Brennweite montiert, um die Distanz der angeschweißten Rohrstücke zu den Fenstern zu überbrücken.

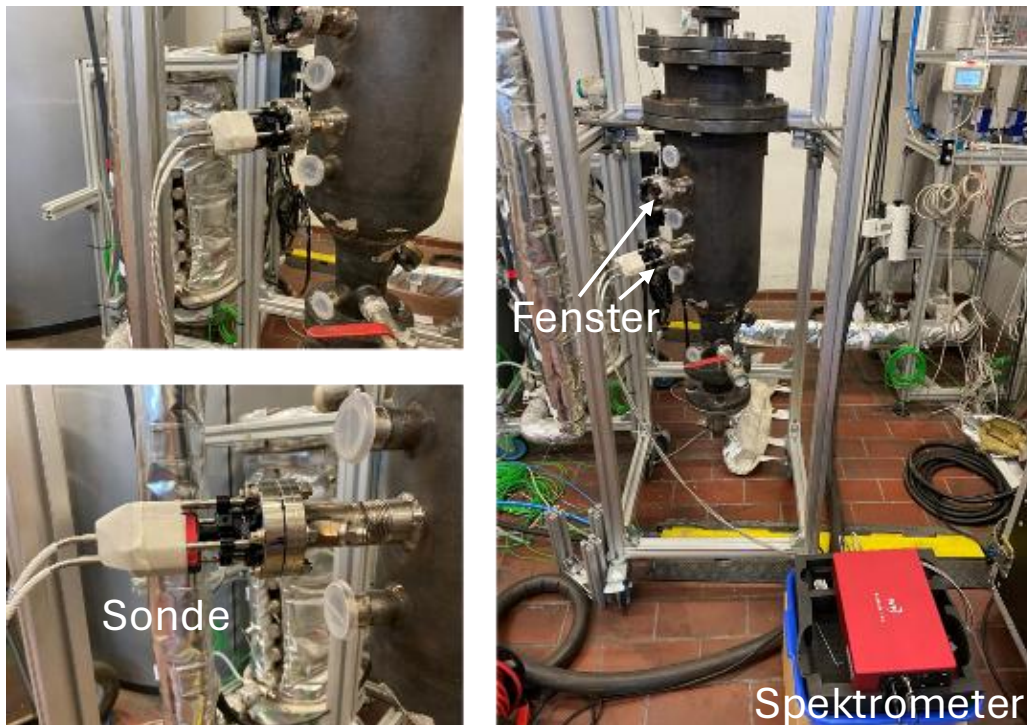


Abbildung 29: Applikation der Ramansonde am Wirbelschichtreaktor. Die Ramansonde ist mit einem Adapter an einem Fenster des Wirbelschichtreaktors appliziert.

Die hierfür erforderliche Brennweite von etwa 30 cm und die damit einhergehende schlechtere Blendenzahl reduziert die Intensität von detektiertem Ramanstreulicht deutlich im Vergleich zu geringeren Brennweiten, wie sie bei den *ex-situ*-Experimenten in der Durchflusszelle eingesetzt wurden. Zusätzlich wird entlang des verlängerten Strahlengangs des Laserlichts bis zum Fokuspunkt und zurück verstärkt parasitäre Streustrahlung angeregt, die sich als unerwünschtes Hintergrundsignal in den aufgenommenen Spektren bemerkbar macht.

In einem ersten Schritt wurden an beiden optischen Zugängen Ramanspektren des leeren Wirbelschichtreaktors aufgenommen. Diese Messungen zeigten bereits ein stark ausgeprägtes Untergrundsignal (vgl. Abbildung 30). In einem zweiten Schritt wurde  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  unter  $\text{N}_2$ -Atmosphäre zu einer Wirbelschicht fluidisiert und erneut spektroskopisch untersucht. Der Vergleich der hierbei aufgenommenen Spektren mit denen des leeren Reaktors zeigte, dass das Untergrundsignal die Ramanstreuung der Kalkpartikel vollständig überlagert (vgl. Abbildung 30). Als mögliche Ursache kommen unter anderem Verunreinigungen oder fluoreszierende Oberflächen im Reaktorinneren in Betracht.



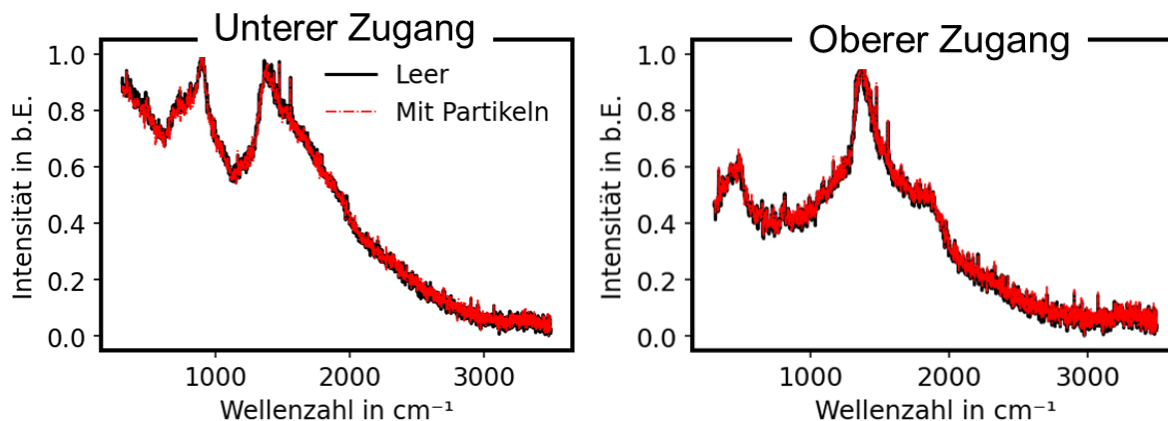


Abbildung 30: Hintergrundsignal der verschiedenen optischen Zugänge zum Wirbelschichtreaktor

Aufgrund des dominierenden Untergrundsignals zeigten weitere Versuche an dem genutzten Wirbelschichtreaktor ebenfalls keinen Erfolg. Die Arbeiten zur Applikation des Ramansystems am Wirbelschichtreaktor wurden daher nicht weiterverfolgt.

### 1.8 AP 6: Kontinuierliche Versuche unter relevanten Einsatzbedingungen (FE 2)

Für die Untersuchungen wurden reines Kalkhydrat mit einer spezifischen Oberfläche von  $18,8 \text{ m}^2/\text{g}$  (Firma: Fels, Typ: WKH 2/2), reines Super-Kalkhydrat mit einer spezifischen Oberfläche von  $41,3 \text{ m}^2/\text{g}$  (Firma: Fels, Typ: WKH HA/2) sowie die hygroskopischen Stoffe  $\text{CaCl}_2$ ,  $\text{Na}_2\text{SiO}_3$  und  $\text{NaOH}$  eingesetzt. Für jedes Sorbens bzw. jede Sorbensmischung wurden jeweils 300 g über den Haufwerkdispargierer in den Umlenkreaktor eingedüst. Die hygroskopischen Stoffe wurden, wie bereits in den Batchreaktor-Versuchen, dem üblichen Kalkhydrat mit jeweils 2 Ma.-% beigemischt. Die entsprechenden Randbedingungen sind Tabelle 4 zu entnehmen.

Zunächst wurde die Anlage in einen stabilen Betriebszustand überführt. Hierzu wurde sie mit Holzpellets angefahren. Sobald die erforderlichen Temperaturen in der Haupt- und Nachbrennkammer erreicht waren, wurde der Brennstoff schrittweise auf Klärschlamm umgestellt. Dass sich die Anlage in einem stabilen Betrieb befand, ist den aufgezeichneten Konzentrationsverläufen von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{O}_2$  und  $\text{H}_2\text{O}$  zu entnehmen (vgl. Abbildung 31). Die Phase des Versuchsbetriebs mit Klärschlamm ist dort rötlich hinterlegt. Das An- und Abfahren mit Holzpellets ist anhand der stark ansteigenden und anschließend wieder abfallenden  $\text{SO}_2$ -Konzentrationen gut erkennbar. Insgesamt zeigen die Konzentrationen über den Versuchszeitraum hinweg nur geringe Schwankungen und bestätigen damit die konstante Einstellung der Randbedingungen.

Nach etwa 30 Minuten stellte sich ein stabiler Betrieb mit Klärschlamm ein. Die  $\text{SO}_2$ -Konzentration lag bei ca.  $3000 \text{ mg}/\text{m}^3$  i. N., tr., während die  $\text{HCl}$ -Konzentration lediglich etwa  $100 \text{ mg}/\text{m}^3$  i. N., tr. betrug. Daraus ergibt sich ein molares Cl/S-Verhältnis von ca. 0,06, das deutlich unter dem für eine wirksame  $\text{SO}_2$ -Abscheidung mit Kalkhydrat günstigen Bereich von  $\geq 1,3$  liegt. Die Abgasstrecke erwärmte sich im Verlauf des Versuchs von  $160^\circ\text{C}$  auf  $185^\circ\text{C}$  (vgl. Tabelle 4), da keine aktive Kühlung erfolgt und die Anlage isoliert ist.

Bei der Einordnung der nachfolgenden Ergebnisse ist zu berücksichtigen, dass im vorliegenden Versuchsprogramm bewusst ein praxisnaher Anwendungsfall mit ungünstigen Randbedingungen für den Einsatz von Kalkhydrat betrachtet wurde. Insbesondere das niedrige molare Cl/S-Verhältnis sowie der geringe



Wasserdampfgehalt weichen von den Bedingungen ab, unter denen kalkbasierte Sorbentien üblicherweise besonders wirksam eingesetzt werden. Die Versuche dienen daher in erster Linie der Bewertung, ob die untersuchten Sorbentien und Sorbensenmischungen unter den anspruchsvollen Bedingungen eines geringen Wasserdampfgehalts und eines niedrigen molaren Cl/S-Verhältnisses eine Verbesserung der SO<sub>2</sub>-Abscheideleistung bewirken.

Die Aussagekraft der Ergebnisse ist zudem durch den Versuchsaufbau begrenzt. Die einzelnen Sorbentien wurden nacheinander in den Umlenkreaktor eingedüst, sodass eine eindeutige Zuordnung der Abscheidewirkung im nachgeschalteten Gewebefilter nicht möglich ist. Aus diesem Grund wird im Folgenden ausschließlich die Abscheideleistung in der Flugstromphase bewertet.

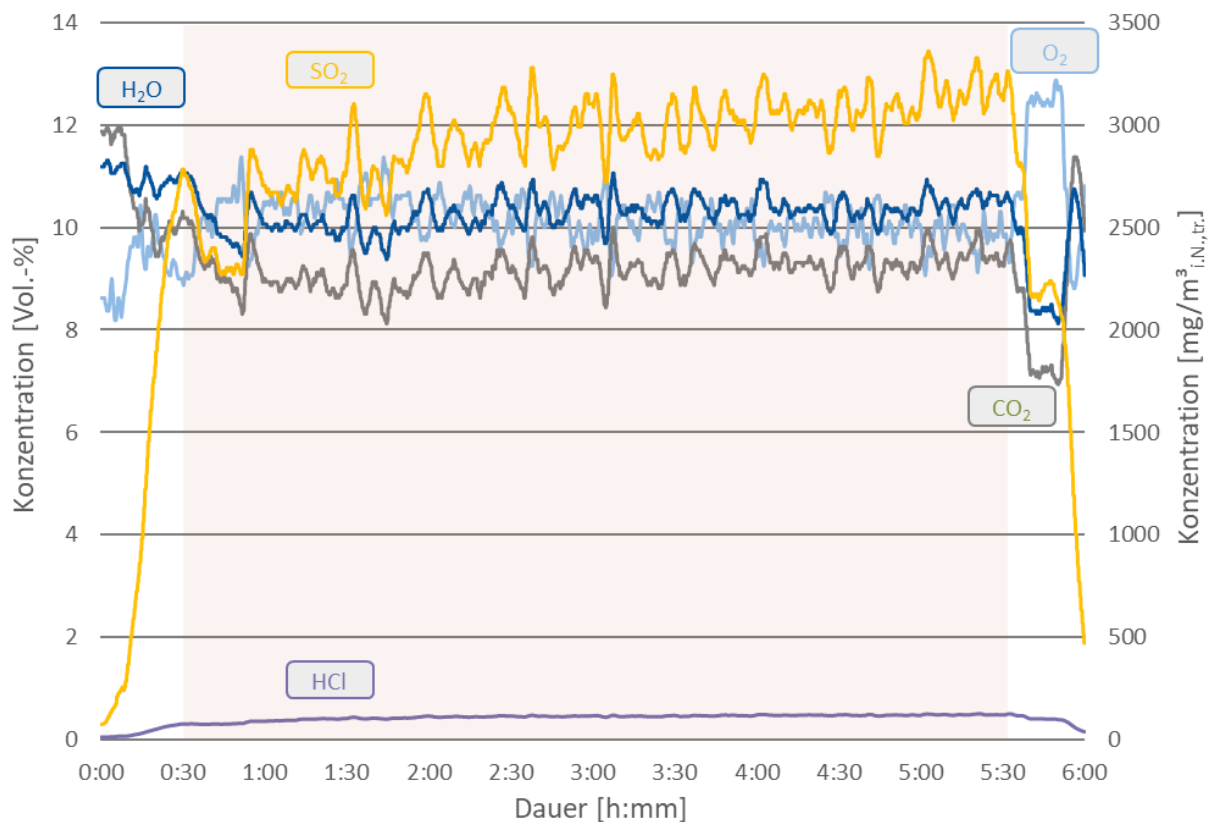


Abbildung 31: Betriebszustand während der Versuchsdurchführung, Konzentrationsverläufe von H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> und O<sub>2</sub> (Primärachse) sowie SO<sub>2</sub> und HCl (Sekundärachse) im Rauchgas

Tabelle 4 gibt einen Überblick über die Randbedingungen sowie die daraus abgeleiteten Stoffströme der kontinuierlichen Versuche. Dargestellt sind unter anderem die SO<sub>2</sub>-Konzentration im Rauchgas, die Temperatur- und Feuchtebedingungen im Flugstrom, die Sorbensdosierung sowie die resultierenden Stoffströme und stöchiometrischen Verhältnisse.

Für die untersuchten Sorbentien bzw. Sorbensenmischungen wurden jeweils zwei Versuchspunkte (VP) aufgenommen. Aufgrund der vergleichbaren Randbedingungen wurden die Ergebnisse der jeweiligen Versuchspunkte gemittelt, um eine konsistente Bewertung zu ermöglichen.

Als Referenz wurde das übliche Kalkhydrat festgelegt. Dabei bezeichnet „KH Referenz“ ein konventionelles Kalkhydrat (Firma: Fels, Typ: WKH 2/2), während sich „KH super“ (Firma: Fels, Typ: WKH HA/2) insbesondere durch seine höhere spezifische Oberfläche von etwa 41 m<sup>2</sup>/g auszeichnet.

*Tabelle 4: Ergebnisse der Additivierung von reinem Kalkhydrat (KH) unter realen Prozessbedingungen unter Angabe der [MA.-%] auf jeweils 300 g KH mit n=2*

| Sorbens                                  | CSO <sub>2</sub> Roh<br>[mg/m <sup>3</sup> <sub>i.N.,tr.</sub> ] | η <sub>Flugstrom</sub><br>[%] | T <sub>Flugstrom</sub><br>[°C] | H <sub>2</sub> O<br>[Vol.-%] | $\dot{m}_{\text{Sorbens}}$<br>[g/s] | $\dot{n}_{\text{SO}_2}$<br>[mol/h] | Ca/S |
|------------------------------------------|------------------------------------------------------------------|-------------------------------|--------------------------------|------------------------------|-------------------------------------|------------------------------------|------|
| <b>KH Referenz</b>                       | 2890,56                                                          | 22,61                         | 175,66                         | 10,18                        | 0,57                                | 12,87                              | 2,05 |
| <b>KH super</b>                          | 2763,16                                                          | 38,57                         | 169,85                         | 9,94                         | 0,66                                | 12,06                              | 2,40 |
| <b>CaCl<sub>2</sub> [2]</b>              | 3021,95                                                          | 25,47                         | 182,33                         | 10,44                        | 0,51                                | 12,83                              | 1,77 |
| <b>NaOH [2]</b>                          | 2992,89                                                          | 25,19                         | 182,42                         | 10,35                        | 0,54                                | 12,67                              | 1,88 |
| <b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> [2]</b> | 3009,70                                                          | 23,91                         | 182,64                         | 10,46                        | 0,57                                | 12,66                              | 1,99 |

Die absoluten SO<sub>2</sub>-Abscheideleistungen in der Flugstromphase (vgl. Tabelle 4) bleiben trotz Additivierung insgesamt auf niedrigem Niveau. Dies ist vor dem Hintergrund der zuvor beschriebenen, für Kalkhydrat ungünstigen, Randbedingungen erwartbar. Für die Referenz ergibt sich eine SO<sub>2</sub>-Abscheideleistung von 22,6 %, während mit dem hochoberflächigen Kalkhydrat „KH super“ mit 38,6 % der höchste Wert erreicht wird. Die hygroskopischen Additive führen demgegenüber nur zu moderaten Verbesserungen. Für CaCl<sub>2</sub>, NaOH und Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub> liegen die Abscheideleistungen bei 25,5 %, 25,2 % bzw. 23,9 % und damit um etwa 1,3 bis 2,9 Prozentpunkte über der Referenz. Abbildung 32 zeigt jedoch, dass relativ zur Referenz durchaus erkennbare Verbesserungen der SO<sub>2</sub>-Abscheideleistung vorliegen. Diese betragen für die hygroskopischen Additive rund 5,8 % bis 12,7 %, während für KH super eine relative Verbesserung von etwa 70,6 % erreicht wird. Dies deutet darauf hin, dass die untersuchten Ansätze trotz des insgesamt niedrigen absoluten Niveaus ein grundsätzliches Potenzial aufweisen, das in weiterführenden Untersuchungen, insbesondere unter konditionierten Bedingungen, weiter betrachtet werden sollte.

Die deutlich erhöhte Abscheideleistung von KH super ist vermutlich auf die höhere spezifische Oberfläche und die damit verbundene verbesserte Verfügbarkeit reaktiver Ca-Zentren zurückzuführen. Dies zeigt, dass die Materialeigenschaften, insbesondere in Kombination mit den vorliegenden Randbedingungen, einen wesentlichen Einfluss auf die Reaktivität und damit auf die Abscheideleistung haben können.

Insgesamt ist festzustellen, dass der Einfluss der eingesetzten Additive unter den gegebenen Versuchsbedingungen trotz Additivierung gering ausfällt. Vor dem Hintergrund der geringen Stichprobenanzahl sind die erzielten Ergebnisse jedoch nur eingeschränkt belastbar. Durch die ersten Testversuche konnten dennoch positive Tendenzen aufgezeigt werden. Die im Wirbelschichtreaktor beobachteten Effekte (vgl. Kapitel 1.6) zeigten sich auch in den kontinuierlichen Versuchen an der Technikumsfeuerung unter praxisnahen Bedingungen und deuten damit auf ein grundsätzlich vorhandenes Potenzial der Additivierung hin. Für eine belastbare Einordnung fehlen jedoch weitere Wiederholungsversuche sowie der Einsatz der Sorbentien bzw. Sorbentsmischungen unter konditionierten Bedingungen der Abgasreinigung. Vor diesem Hintergrund sind

weiterführende Untersuchung dieses Ansatzes sinnvoll. Es ist zu erwarten, dass die  $\text{SO}_2$ -Abscheideleistung unter solchen Bedingungen tendenziell weiter verbessert werden kann.

Das in den Wirbelschichtreaktor-Versuchen vielversprechende Puzzolan aus Papierschlamm-Asche konnte im Technikumsmaßstab zwar grundsätzlich in die Anlage eingebracht werden, eine Bewertung der Abscheideleistung war jedoch nicht möglich. Ursache hierfür waren die materialbedingten Eigenschaften, die zu erheblichen Problemen bei der pneumatischen Förderung führten. Bereits nach weniger als zwei Minuten kam es zu einer Verstopfung des Krählerwerks im Haufwerkdispergierer, sodass ein stabiler Versuchsbetrieb nicht realisiert werden konnte.

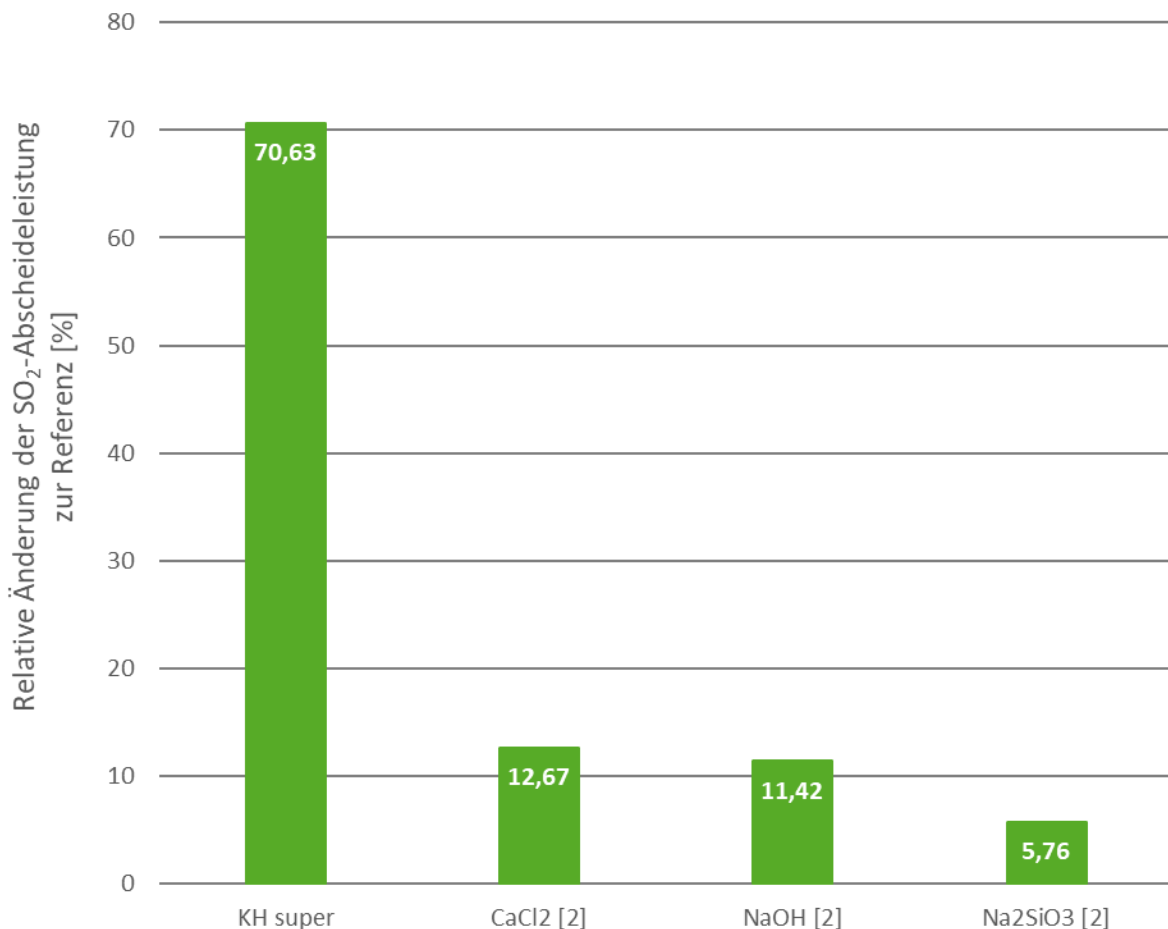


Abbildung 32: Relative Änderung der  $\text{SO}_2$ -Abscheideleistung zur Referenz (Kalkhydrat normal bei  $T=175^\circ\text{C}$ ) nach Sorbens und Sorbensmischungen unter Angabe der [Ma.-%] auf 300 g Kalkhydrat

## 1.9 AP 7: Modellentwicklung (FE 1 & 3)

In AP 7 wurde zunächst ein Modell für die Einzelkomponentenreaktionen von  $\text{CO}_2$ ,  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_2$  mit  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  aufgebaut. Anhand von Literaturdaten, TGA-Messungen und den Ergebnissen aus AP 4 wurde das Modell validiert. Anschließend wurden sowohl die Wechselwirkungen zwischen  $\text{HCl}$  und  $\text{SO}_2$  als auch der Einfluss von Additiven in die Modellierung einbezogen. Zwischenreaktionen sowie Reaktionen infolge der Sorbensadditivierung wurden aufgrund fehlender detaillierter Informationen nicht in die Modellierung berücksichtigt.

### 1.9.1 Modellbeschreibung

#### Shrinking Core Modell

Zur Beschreibung der heterogenen Reaktion zwischen Gasphase und Feststoffpartikeln wird das Shrinking-Core-Modell (SCM) entwickelt [15]. Die chemische Reaktion findet an der Oberfläche des nicht-porösen Partikels statt und wandert sich im Verlauf der Reaktionszeit von außen nach innen. Dabei bildet sich eine feste Produktschicht, welche den unreaktierten Kern umgibt. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte sind von der Filmdiffusion, der Porendiffusion, der chemischen Reaktion oder einer Kombination dieser Widerstände abhängig.

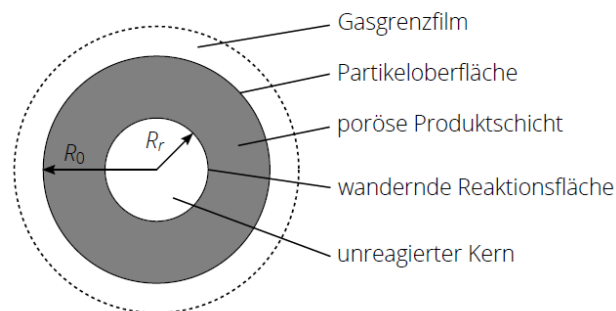


Abbildung 33: Shrinking Core Modell [15]

#### Grain Modell

Auf Basis auf Shrinking Core Modell entwickelten Szekely und Evans [16] das Grain Modell (GM). In diesem Modell wird das poröse Partikel mit dem Radius  $R_0$  aus vielen nicht-porösen Körnern mit den Radien  $r_0$  beschrieben, wobei jedes Korn gemäß dem Shrinking-Core-Modell reagiert. Die geschwindigkeitsbestimmenden Schritte hängen sowohl von der chemischen Reaktion als auch von der Porendiffusion in den Zwischenräumen der Körner ab. Im Vergleich zum SCM berücksichtigt das GM die Porosität des Partikels, jedoch wird der Diffusionswiderstand durch Produktschicht vernachlässigt. Außerdem weist das GM bei der Beschreibung der Reaktionsmakrokinetik wegen der Strukturbeschreibung keine scharfe Grenze zwischen den unreaktierten und reagierten Zonen des Partikels auf, was dem realen Verhalten wesentlich näherkommt.

#### Expanding Grain Modell

Bei den heterogenen Reaktionen sind die molaren Volumina von Edukten und Produkten in der Regel unterschiedlich, was während des Reaktionsverlaufs zu Veränderungen der Partikelstruktur führt. Wenn sich der Körnerradius im Laufe der Reaktion beispielsweise vergrößert, wie bei der Reaktion zwischen  $\text{SO}_2$  und  $\text{Ca(OH)}_2$ , nimmt der Diffusionswiderstand für die Gaskomponente stetig zu, bis zum Abbruch der Reaktion. Auf Basis des Grain Models entwickelten Georgakis et al. [17] das Expanding Grain Model (EGM), in dem sich die Abstände zwischen den Körnern während der Reaktion verändern. Abbildung 34 zeigt den Verlauf des Prozesses. Während der unreaktierte Kernradius von  $r_0$  auf  $r_r$  schrumpft, wächst gleichzeitig der Körnerradius von  $r_0$  auf  $r_e$ .

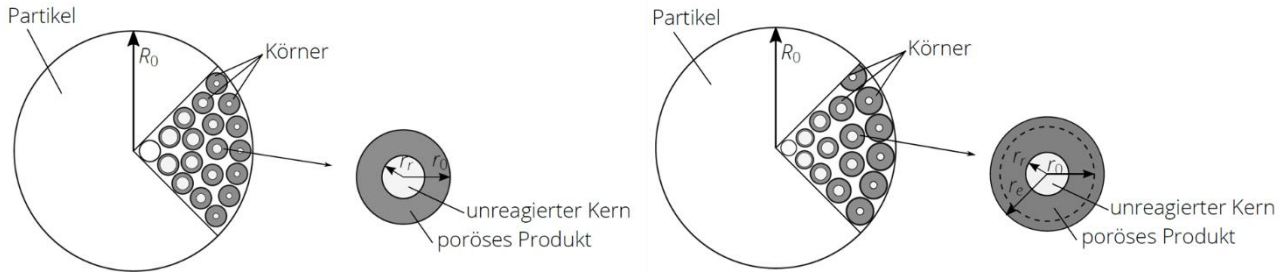


Abbildung 34: links: Grain Modell. [16]; rechts: Expanding Grain Modell. [17]

### Reaktionsordnung

Vor der Modellierung wurde anhand der in AP 2 dargestellten Versuchsanlage die Reaktionsordnung zwischen  $\text{Ca(OH)}_2$  und  $\text{CO}_2$ ,  $\text{SO}_2$  sowie  $\text{HCl}$  bestimmt. Die Experimente wurden bei  $140^\circ\text{C}$  und einem Wasserdampfgehalt von 10 % durchgeführt. Die entsprechenden Ergebnisse sind in Abbildung 35 dargestellt, dabei zeigt die x-Achse die Konzentrationen der jeweiligen Komponenten, während die y-Achse die gemäß Formel 4 berechnete Reaktionsgeschwindigkeit angibt.

$$r_A = \frac{\Delta m}{m \cdot S_{\text{BET}} \cdot \Delta t \cdot (M_{\text{Produkt}} - M_{\text{Edukt}})}$$

Formel 4

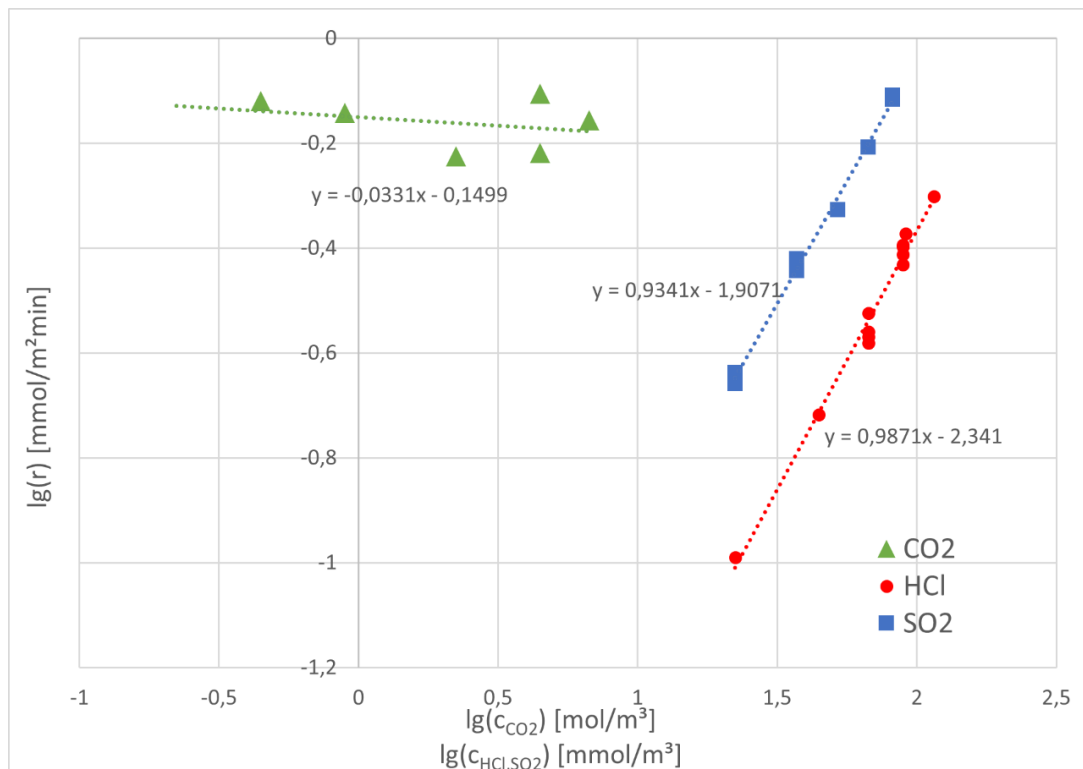


Abbildung 35: Reaktionsordnung

Für  $\text{CO}_2$  zeigt sich die Reaktionsgeschwindigkeit im Bereich von 0,5 % bis 15 % ohne Abhängigkeit von der  $\text{CO}_2$ -Konzentration, was einer Kinetik nullter Ordnung entspricht. Wenn die Reaktion mittels GM oder EGM modelliert wird, bleibt die Reaktionsgeschwindigkeit jedes einzelnen Korns konstant, obwohl sich aufgrund des Diffusionswiderstands ein Konzentrationsgradient innerhalb des Partikels ausbildet. In diesem Fall weisen alle Körner denselben Umsetzungsgrad auf, sodass die Modellierung der  $\text{CO}_2$ -Reaktion auf das SCM

vereinfacht werden kann. Es ist jedoch zu beachten, dass im Experiment keine Messungen unterhalb einer CO<sub>2</sub>-Konzentration von 0,5 % durchgeführt wurden. Diese Vereinfachung könnte bei sehr niedrigen CO<sub>2</sub>-Konzentrationen nicht mehr zutreffen.

Für HCl und SO<sub>2</sub> wurden Reaktionsordnungen von 0,99 bzw. 0,93 ermittelt, was einer Reaktion erster Ordnung entspricht. Die Modellierung erfolgt daher unter Verwendung des EGM.

Unerwarteterweise zeigte SO<sub>2</sub> im TGA-Experiment eine höhere Reaktionsgeschwindigkeit als HCl. Der beobachtete Unterschied ist vermutlich auf unterschiedliche Stofftransportwiderstände zur Probenoberfläche zurückzuführen, die durch die Geometrie des Probenraums und Tiegels beeinflusst werden.

### 1.9.2 Thermodynamisches Reaktionsgleichgewicht

Zur Modellierung der Reaktionskinetik von Ca(OH)<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub>, SO<sub>2</sub> und HCl werden die Gleichgewichtskonzentrationen  $C_{A,eq}$  der einzelnen Gaskomponenten benötigt, welche durch die freie Gibbs-Enthalpie  $\Delta G$  sowie mittels des Massenwirkungsgesetzes beschrieben werden.

In der Arbeit von Chin et al. [18] werden die thermodynamischen Daten zur Bildung verschiedener Reaktionsprodukte aus der Umsetzung von Ca(OH)<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub>, HCl und SO<sub>2</sub> detailliert aufgeführt.

Tabelle 5: Thermodynamische Daten für die Reaktion Ca(OH)<sub>2</sub> mit CO<sub>2</sub>, HCl und SO<sub>2</sub>

| Reaktion                                                                                                                         | T [°C] | $\Delta G$ [kJ/mol] |
|----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|--------|---------------------|
| $\text{Ca(OH)}_2 + 2\text{HCl(g)} = \text{CaCl}_2 + 2\text{H}_2\text{O(g)}$                                                      | 100    | -118,0              |
|                                                                                                                                  | 200    | -120,2              |
|                                                                                                                                  | 300    | -122,1              |
| $\text{Ca(OH)}_2 + \text{SO}_2\text{(g)} = \text{CaSO}_3 \cdot \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O} + \frac{1}{2}\text{H}_2\text{O(g)}$ | 100    | -106,5              |
|                                                                                                                                  | 200    | -94,7               |
|                                                                                                                                  | 300    | -82,8               |
| $\text{Ca(OH)}_2 + \text{CO}_2\text{(g)} = \text{CaCO}_3 + \text{H}_2\text{O(g)}$                                                | 100    | -63,3               |
|                                                                                                                                  | 200    | -61,5               |
|                                                                                                                                  | 300    | -59,5               |

Mit der freien Gibbs-Enthalpie  $\Delta G$  werden die Gleichgewichtskonstanten gemäß Formel 5 ermittelt.

$$K_p(T) = e^{\left(-\frac{\Delta G}{RT}\right)} \quad \text{Formel 5}$$

Die Gleichgewichtskonzentration  $C_{A,eq}$  wird damit wie folgt ermittelt. Dabei ist  $K_p$  die Gleichgewichtskonstante,  $R$  die universelle Gaskonstante,  $T$  die Temperatur,  $p_i$  die Partialdrücke und  $\nu_i$  die stöchiometrischen Koeffizienten.

$$K_p(T) = \frac{p_C^{\nu_C} \cdot p_D^{\nu_D}}{p_{A,eq}^{\nu_A} \cdot p_B^{\nu_B}} \quad \text{Formel 6}$$

$$C_{A,eq} = \frac{p_{A,eq}}{RT} \quad \text{Formel 7}$$

### 1.9.3 Modellparameter

Zur Modellierung des Partikelumsatzes mit dem SCM- bzw. EGM-Ansatz werden verschiedene Parameter benötigt. Diese sind entweder experimentell oder aus Literaturdaten zu bestimmen, während sich der



Diffusionskoeffizient durch die Produktschicht schwer ermitteln lässt. Im Modell dient  $D_p$  daher als Anpassungsgröße, mit der die experimentellen Ergebnisse reproduziert werden können.

Tabelle 6: Parameter zur Modellierung SCM

| Parameter zur SCM                              | Symbol    | Einheit                        |
|------------------------------------------------|-----------|--------------------------------|
| Partikelradius                                 | $R_0$     | m                              |
| Dichte                                         | $\rho$    | kg m <sup>-3</sup>             |
| Konzentration im Gasstrom                      | $C_{A,g}$ | Mol m <sup>-3</sup>            |
| Diffusionskoeffizient durch die Produktschicht | $D_p$     | m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup> |
| Maximaler Umsatz                               | $X_{Max}$ | %                              |

Tabelle 7: Parameter zur Modellierung EGM

| Parameter                                       | Symbol        | Einheit                          |
|-------------------------------------------------|---------------|----------------------------------|
| Partikelradius                                  | $R_0$         | m                                |
| Dichte                                          | $\rho$        | kg m <sup>-3</sup>               |
| Kornradius                                      | $r_0$         | m                                |
| Porosität                                       | $\varepsilon$ | -                                |
| Effektiver Diffusionskoeffizient                | $D_e$         | m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>   |
| Intrinsische Reaktionsgeschwindigkeitskonstante | $k_s$         | m s <sup>-1</sup>                |
| Temperatur                                      | $T$           | K                                |
| Konzentration im Gasstrom                       | $C_{A,g}$     | mol m <sup>-3</sup>              |
| Gleichgewichtskonzentration                     | $C_{A,eq}$    | mol m <sup>-3</sup>              |
| Molare Dichte des Edukts                        | $\rho_m$      | mol m <sup>-3</sup>              |
| Diffusionskoeffizient durch die Produktschicht  | $D_p$         | m <sup>2</sup> s <sup>-1</sup>   |
| Molares Volumen des Edukts                      | $v_E$         | m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> |
| Molares Volumen des Produkts                    | $v_P$         | m <sup>3</sup> mol <sup>-1</sup> |
| Maximaler Umsatz                                | $X_{Max}$     | %                                |

### Partikeldurchmesser

Der Partikeldurchmesser des im Experiment eingesetzten Ca(OH)<sub>2</sub> wurden mittels Laserbeugung bestimmt. Die Summenfunktion Q<sub>3</sub> ist der linken y-Achse zugeordnet und beschreibt den kumulativen Volumenanteil der Partikel bis zu einer bestimmten Größe. Die Dichtefunktion q<sub>3</sub> ist der rechten y-Achse zugeordnet und gibt die Verteilungsdichte der Partikelgrößen an. Die Dichtefunktionen weisen in allen drei Messungen ein deutliches Maximum bei etwa 1 µm auf. Der volumenmittlere Partikeldurchmesser wurde aus der volumenbezogenen Dichteverteilung berechnet und beträgt 3,1 µm.

$$D[4,3] = \frac{\sum x_i \cdot q_{3,i} \cdot \Delta x_i}{\sum q_{3,i} \cdot \Delta x_i} \quad \text{Formel 8}$$

Im Vergleich zu den Ca(OH)<sub>2</sub>-Partikeln ist die Partikelgrößenverteilung der Papierschlammmasche zu größeren Durchmessern hin verschoben, der berechnete volumenmittlere Partikeldurchmesser beträgt 7,9 µm.

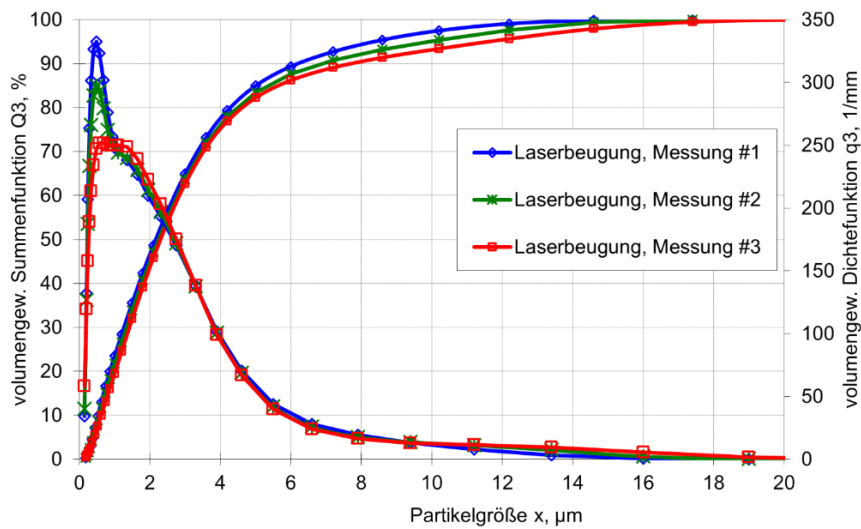


Abbildung 36: Partikelgrößenverteilung  $\text{Ca(OH)}_2$

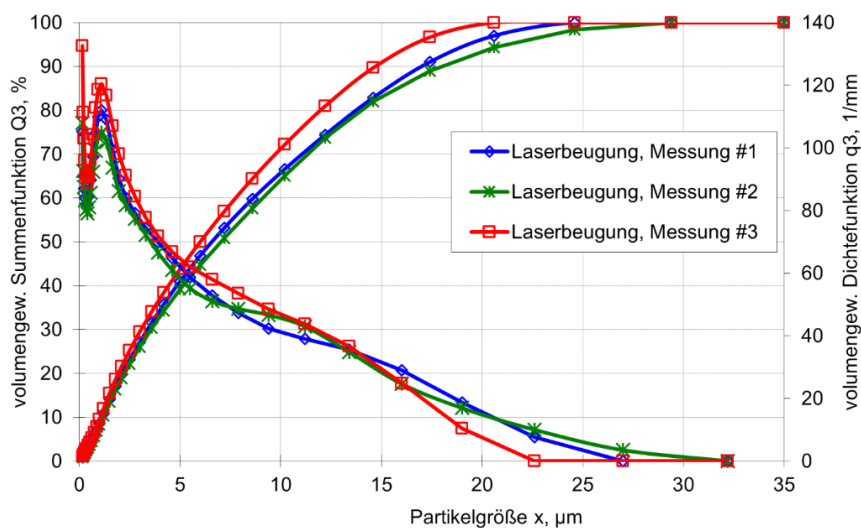


Abbildung 37: Partikelgrößenverteilung Paierschlammasche

### Intrinsische Reaktionsgeschwindigkeit

Für die chemischen Reaktionen von  $\text{SO}_2$  bzw.  $\text{HCl}$  mit  $\text{Ca(OH)}_2$  wird der Gesamtprozess durch zwei Teilprozesse bestimmt. Ein Teil ist die chemische Reaktion. In Formel 9 ist  $r_A$  die Reaktionsgeschwindigkeit bezogen auf die BET-Oberfläche, welche aus dem intrinsischen Geschwindigkeitskoeffizienten  $k_s$  und der Konzentration an der Partikeloberfläche  $C_{A,S}$  berechnet wird.

$$r_A = k_s C_{A,S} \quad \text{Formel 9}$$

Der zweite Teil ist die Diffusion. In Formel 10 ist  $r_M$  die Diffusionsgeschwindigkeit bezogen auf die Proben-trägeroberfläche, welche aus dem Diffusionskoeffizienten  $K_{MA}$ , der Konzentration an der Partikeloberfläche  $C_{A,S}$  sowie der Konzentration im Gasstrom berechnet wird.

$$r_M = K_{MA}(C_{A,g} - C_{A,S}) \quad \text{Formel 10}$$

Die chemische Reaktionsgeschwindigkeit und die Diffusionsgeschwindigkeit können unter Verwendung der entsprechenden Oberflächen gleichgesetzt werden:

$$r_A A_O = r_M A_M \quad \text{Formel 11}$$

Nach der Umformulierung ergibt sich:

$$r_A = K C_{A,g} \quad \text{Formel 12}$$

Mit

$$\frac{1}{K} = \frac{1}{k_s} + \frac{A_O}{A_M K_{MA}} \quad \text{Formel 13}$$

Dabei ist  $K$  die scheinbare Reaktionsgeschwindigkeit, welche sowohl von der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit als auch von den Diffusionsvorgängen abhängig ist. Wenn die Probenoberfläche  $A_O = 0$  ist, entspricht die apparente Reaktionsgeschwindigkeit in diesem Fall der intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeit.

Abbildung 38 zeigt den Zusammenhang zwischen der scheinbaren Geschwindigkeitskonstante und der jeweiligen Probenoberfläche. Die Probenoberfläche wurde durch Variation der Probenmasse verändert. Nach linearer Regression der gemessenen Datenpunkte lässt sich der Schnittpunkt mit der y-Achse bestimmen, der dem Fall  $A_O = 0$  entspricht.

Die ermittelten intrinsischen Reaktionsgeschwindigkeiten für  $\text{SO}_2$  und  $\text{HCl}$  betragen  $5,838 \times 10^{-4} \text{ m/s}$  bzw.  $9,891 \times 10^{-4} \text{ m/s}$ . Darüber hinaus ist zu erkennen, dass die Steigung der Regressionslinie für  $\text{HCl}$  deutlich größer ist als für  $\text{SO}_2$ , was auf einen höheren Diffusionswiderstand von  $\text{HCl}$  unter den Versuchsbedingungen hinweist.

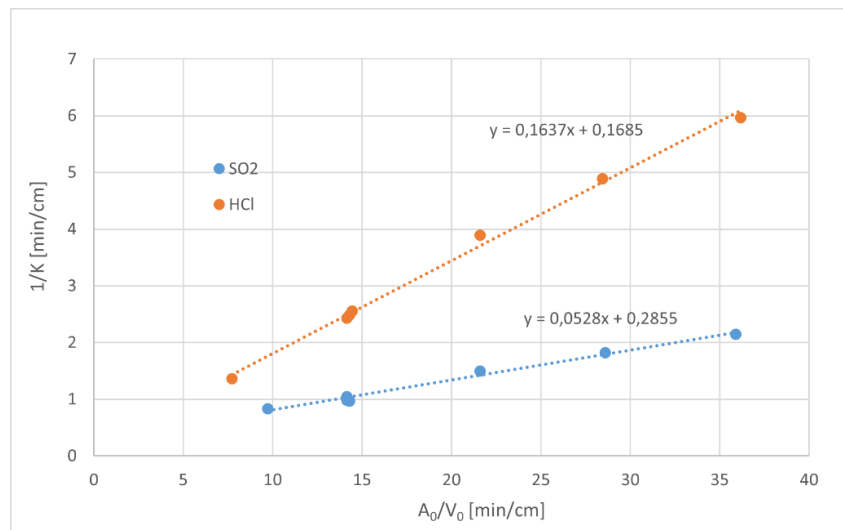


Abbildung 38: Zusammenhang zwischen scheinbarer Reaktionsgeschwindigkeit und Probenoberfläche

#### 1.9.4 Modellierung CO<sub>2</sub> mit SCM

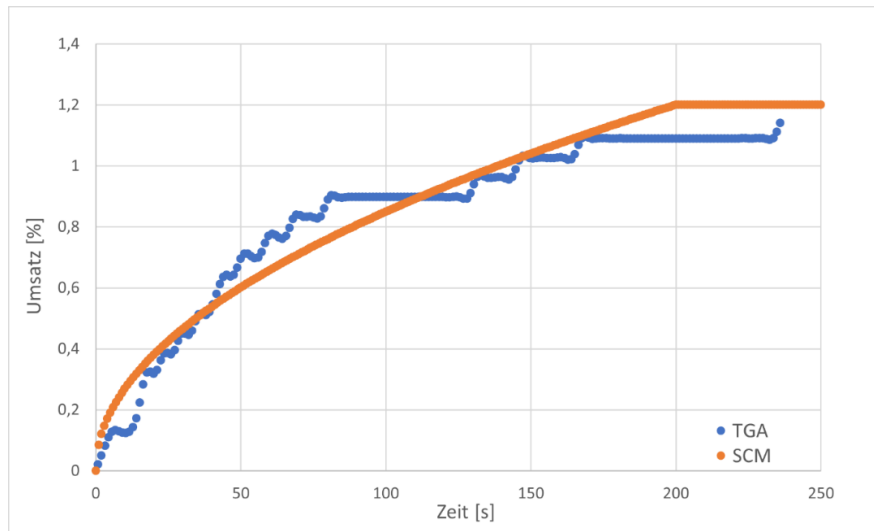


Abbildung 39: Vergleich zwischen SCM und experimentellen Daten aus EVT TGA, CO<sub>2</sub> 10 %, H<sub>2</sub>O 10 %.

Im realen Reaktionssystem nimmt mit fortschreitender Reaktion die Dicke der Produktschicht kontinuierlich zu, wodurch der Diffusionswiderstand zunehmend ansteigt. Infolgedessen nimmt die Reaktionsgeschwindigkeit stark ab und nähert sich schließlich einem Grenzwert an. Wie in der Literatur gezeigt wurde [19], wird im Modell ein maximaler Umsatz definiert; bei dessen Erreichen wird die Berechnung beendet. Aus der Abbildung 39 ist deutlich zu sehen, dass das SCM trotz der vereinfachten Annahmen sowohl den diffusionslimitierten Reaktionsverlauf als auch das Erreichen eines maximalen Umsatzes zuverlässig abbildet.

Darüber hinaus wurde das Modell anhand der Daten von Shin et al. [20] weiter validiert. Die Versuche wurden in einem Festbettreaktor bei einer Temperatur von 90 °C und einer CO<sub>2</sub>-Konzentration von 12,6 % durchgeführt. Das untersuchte Ca(OH)<sub>2</sub> weist eine Dichte von  $\rho = 2210 \text{ kg/m}^3$ , einen Partikeldurchmesser von  $d = 19 \text{ }\mu\text{m}$ , eine BET-Oberfläche von  $10 \text{ m}^2/\text{g}$  sowie eine Porosität von  $\epsilon = 0,49$ . Die experimentellen Ergebnisse sind in Abbildung 40 dargestellt. Während der Messungen variierte die relative Feuchte zwischen 30 % und 70 %, was einem Wasserdampfgehalt von 20 % bis 48,4 % entspricht. Auf Grundlage der Simulationsergebnisse wurde eine exponentielle Regression des modellierten effektiven Produktdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit vom Wasserdampfgehalt durchgeführt, unter Verwendung der Regressionsfunktion zeigt das Modell ebenfalls eine gute Übereinstimmung mit den experimentell ermittelten Umsatzverläufen. Es ist jedoch zu beachten, dass der  $D_p$ -Wert unter verschiedenen Versuchsbedingungen – etwa hinsichtlich der Temperatur, der Reaktorart oder des Wasserdampfgehalts – wesentliche Abweichungen zeigen kann.

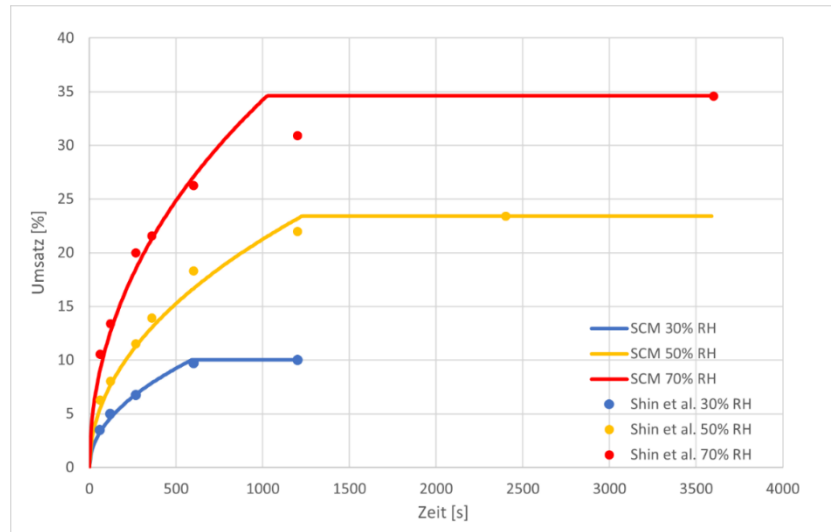


Abbildung 40: Vergleich zwischen SCM und experimentellen Daten aus dem Festbettreaktor von Shin et al. [20],  $\text{CO}_2$  12,6 %,  $T = 90^\circ\text{C}$ ,  $d = 19\ \mu\text{m}$ ,  $\epsilon = 0,49$ , BET-Oberfläche =  $10\ \text{m}^2/\text{g}$ ,  $\rho = 2210\ \text{kg}/\text{m}^3$

### 1.9.5 Modellierung HCl mit EGM

Abbildung 41 zeigt den Vergleich zwischen den Modellwerten und den Daten von Weinell et al. [21]. Die experimentellen Messungen wurden in einem Festbett-Quarzglasreaktor unter wasserdampffreien Bedingungen bei einem Gasdurchfluss von 1 L/min und einer HCl-Konzentration von 1000 ppm sowie bei Temperaturen zwischen  $100^\circ\text{C}$  und  $200^\circ\text{C}$  durchgeführt. Das untersuchte  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  weist einen Partikeldurchmesser von  $R = 2,1\ \mu\text{m}$  sowie eine spezifische BET-Oberfläche von  $S_{\text{BET}} = 12,1\ \text{m}^2/\text{g}$  auf. Auf Grundlage der Simulationsergebnisse wurde anschließend eine exponentielle Regression des modellierten effektiven Produktdiffusionskoeffizienten in Abhängigkeit von der Reaktionstemperatur vorgenommen. Analog zum  $\text{CO}_2$ -SCM wird im EGM für HCl und  $\text{SO}_2$  ein maximaler Umwandlungsgrad implementiert [19], bei Erreichen dieses maximalen Umwandlungsgrades wird die Modellberechnung beendet. Es ist deutlich zu erkennen, dass das Modell den zeitabhängigen Reaktionsverlauf für alle untersuchten Temperaturen sehr gut erfasst.

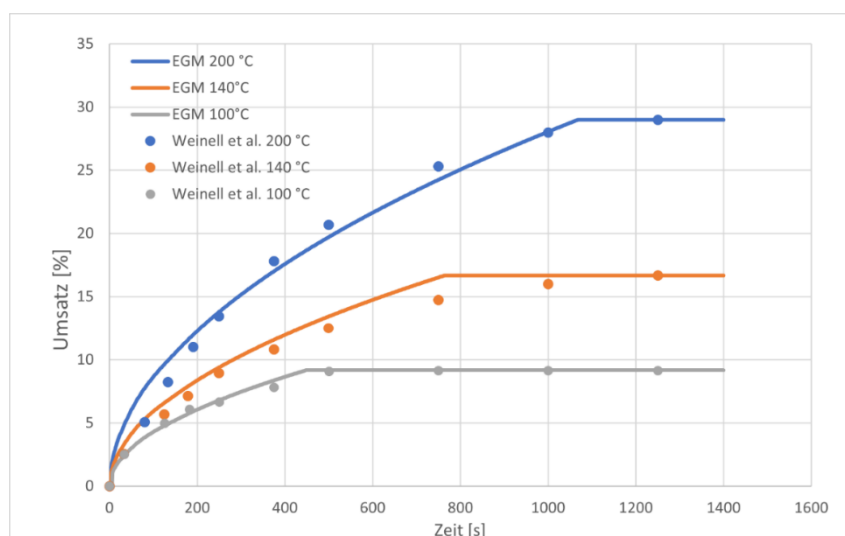


Abbildung 41: Vergleich zwischen EGM und experimentellen Daten aus dem Festbettreaktor von Weinell et al. [21], HCl 1000 ppmv, 0 %  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $d = 2,1\ \mu\text{m}$ ,  $S_{\text{BET}} = 12,1\ \text{m}^2/\text{g}$

### 1.9.6 Modellierung SO<sub>2</sub> mit EGM

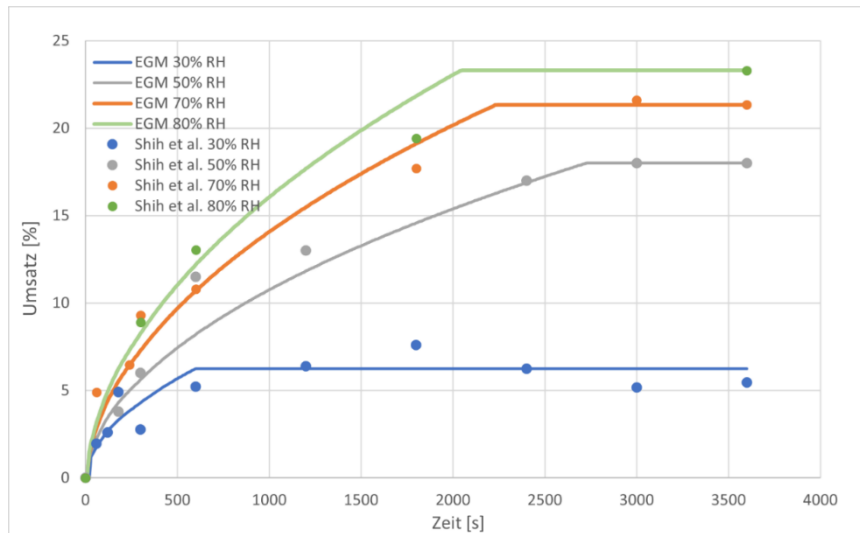


Abbildung 42: Vergleich zwischen EGM und experimentellen Daten aus dem Festbettreaktor von Shih et al. [22], SO<sub>2</sub> 1000 ppmv, T = 60 °C, 30 % - 80 RH, d = 19 µm, S<sub>BET</sub> = 10 m<sup>2</sup>/g, ε = 0,49, ρ = 2210 kg/m<sup>3</sup>

Im Vergleich zu den Modellen für CO<sub>2</sub> und HCl zeigt das Modell für SO<sub>2</sub> eine geringere Übereinstimmung mit den Literaturdaten von Shih et al. [22], die unter folgenden Versuchsbedingungen erhoben wurden: SO<sub>2</sub>-Konzentration von 1000 ppmv, Temperatur von 60 °C, relativer Feuchte im Bereich von 30 % bis 80 %, Partikeldurchmesser d = 19 µm, spezifischer BET-Oberfläche S<sub>BET</sub> = 10 m<sup>2</sup>/g, Porosität ε = 0,49 und Dichte ρ = 2210 kg/m<sup>3</sup>. Diese Abweichung ist hauptsächlich auf die vergleichsweise starke Streuung der experimentellen Messwerte zurückzuführen. Trotz dieser Einschränkungen bildet das Modell den grundlegenden Verlauf der SO<sub>2</sub>-Umsetzung zuverlässig ab.

Darüber hinaus wurde das Modell anhand experimenteller Daten aus dem TEER-Wirbelschichtreaktor unter folgenden Bedingungen validiert: 8 % O<sub>2</sub>, 56 % N<sub>2</sub>, 11 % CO<sub>2</sub>, 25 % H<sub>2</sub>O sowie 2500 mg/m<sup>3</sup> SO<sub>2</sub> im trockenen Abgas. Die Experimente wurden einmal wiederholt, wobei eine gute Reproduzierbarkeit bestätigt wurde. Der Partikelumsatz wurde anhand der Differenz der SO<sub>2</sub>-Konzentrationen am Ein- und Austritt des Reaktors unter Anwendung der Massenbilanz berechnet. Insgesamt lässt sich eine gute Übereinstimmung zwischen Modell und experimentellen Daten feststellen.



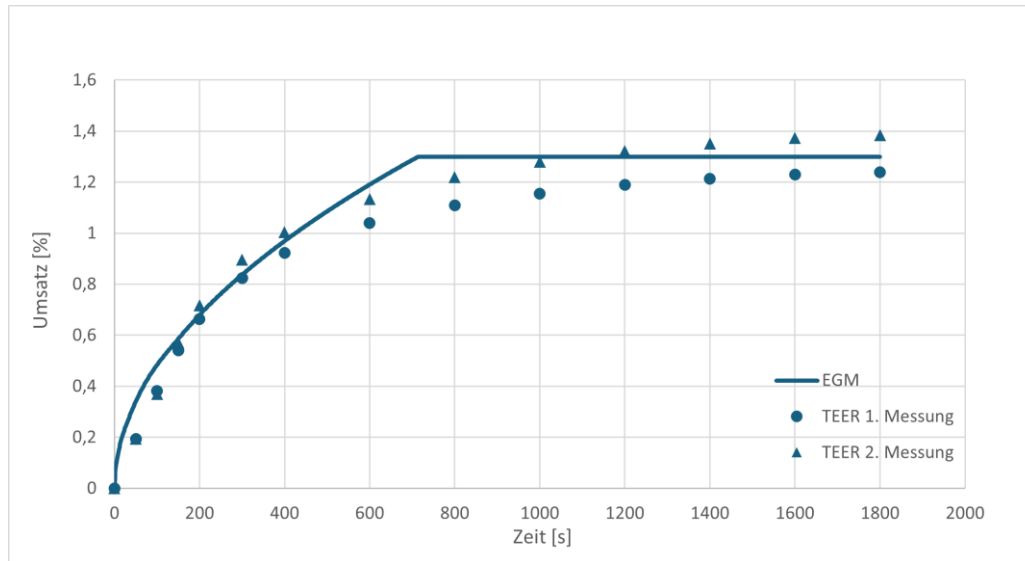


Abbildung 43: Vergleich zwischen EGM-Modell und experimentellen Daten aus dem TEER-Wirbelschichtreaktor, 25 %  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  2500  $\text{mg/m}^3$ , auf Trockenabgasbasis

### 1.9.7 Auswirkung von Additiven

Der Wirkmechanismus puzzolanischer Zuschlagstoffe liegt hauptsächlich auf einer Verbesserung der Sorbensmorphologie, beispielsweise durch eine erhöhte Porosität oder eine günstigere Reaktionsoberfläche. Darüber hinaus führt eine Vergrößerung der spezifischen Oberfläche zu einer verstärkten Wasseradsorption, wodurch die Dissoziation von  $\text{Ca}(\text{OH})_2$  sowie die Ionenbildung weiter gefördert werden. Im Modell kann dieser Einfluss entsprechend durch eine vergrößerte effektive Reaktionsoberfläche und erhöhte Diffusionskoeffizienten abgebildet werden.

Die  $\text{SO}_2$ -Abscheideleistung der Papierschlammflasche ist in Abbildung 44 dargestellt. Die einzelnen Messpunkte zeigen den Umsatz während der Versuche im TEER Wirbelschichtreaktor. Im Vergleich zur Referenzversuchsreihe (Abbildung 43) weist die Papierschlammflasche eine deutlich höhere Abscheideleistung auf. Während der Versuchsdauer wurde eine  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Umsetzung von bis zu 35 % erreicht. Dieser Wert wurde aus dem zuvor mittels TGA bestimmten  $\text{Ca}(\text{OH})_2$ -Gehalt der Papierschlammflasche sowie den über FTIR ermittelten aufgenommenen  $\text{SO}_2$ -Mengen unter Annahme stöchiometrischer Reaktionsbedingungen berechnet. Die grüne Kurve in der Abbildung stellt den Modellpartikelumsatz dar, der ausschließlich unter Berücksichtigung der spezifischen Oberfläche berechnet wurde. Diese weicht deutlich von den gemessenen Werten ab. Nach Anpassung sowohl der spezifischen Oberfläche als auch der Diffusionskoeffizienten im Modell ergibt sich die in Gelb dargestellte Umsatzrate, die eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen aus der Wirbelschichtreaktor zeigt.

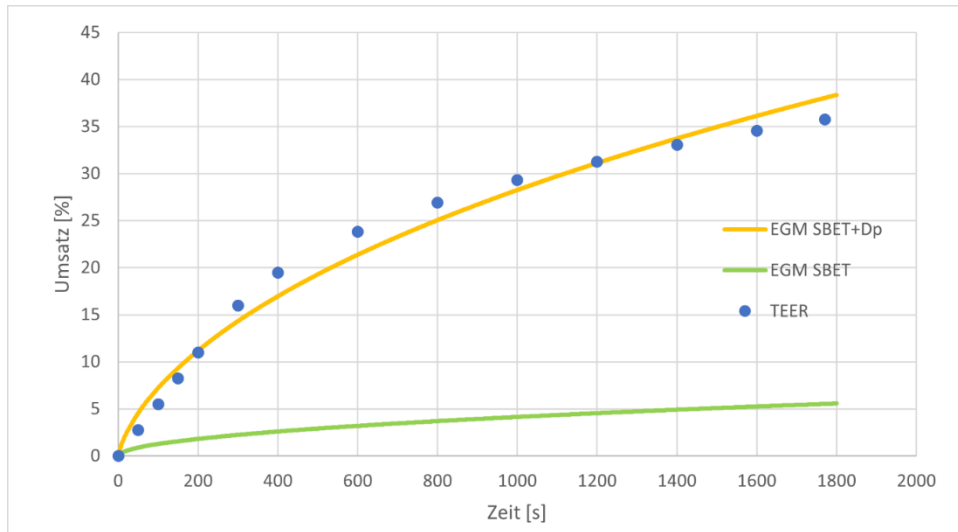


Abbildung 44: Vergleich zwischen EGM-Modell für Papierschlamm asche und experimentellen Daten aus dem TEER-Wirbelschichtreaktor, 8 %  $O_2$ , 56 %  $N_2$ , 11 %  $CO_2$ , 25 %  $H_2O$ ,  $SO_2$  2500  $mg/m^3$  auf Trockenabgasbasis

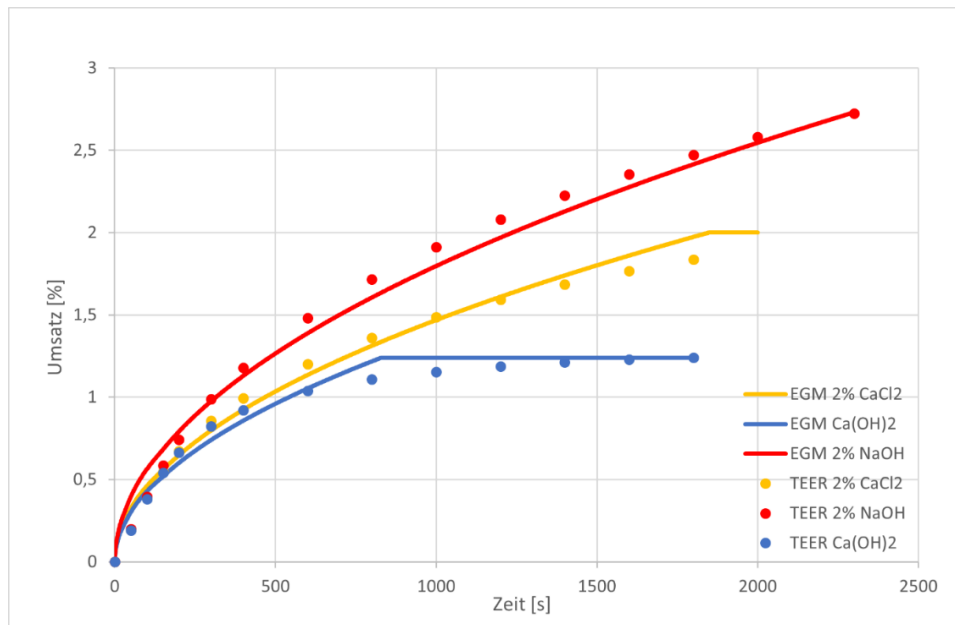


Abbildung 45: Vergleich zwischen EGM-Modell für verschiedene hygroskopische Stoffe und experimentellen Daten aus dem TEER-Wirbelschichtreaktor, 8 %  $O_2$ , 56 %  $N_2$ , 11 %  $CO_2$ , 25 %  $H_2O$ ,  $SO_2$  2500  $mg/m^3$  auf Trockenabgasbasis

Der Wirkmechanismus der hygroskopischen Stoffe besteht dabei hauptsächlich in einer verbesserten Dissoziation und Ionenbildung der Reaktionspartner, wodurch die Gas-Feststoff-Reaktion begünstigt wird. Aus modelltechnischer Sicht kann dieser Effekt äquivalent durch einen erhöhten effektiven Diffusionskoeffizienten abgebildet werden.

Abbildung 45 zeigt den Vergleich des  $Ca(OH)_2$ -Umsatzes nach der Zugabe von 2 %  $CaCl_2$  bzw. 2 %  $NaOH$ . Anhand der Messwerte ist keine Reaktion zwischen  $Ca(OH)_2$  und  $SO_2$  sowie zwischen den Additiven und  $SO_2$  identifizierbar. Daher wird bei der Modellierung angenommen, dass die Entschwefelung ausschließlich auf das  $Ca(OH)_2$  zurückzuführen ist. Im Vergleich zu reinem  $Ca(OH)_2$  führt die Zugabe von 2 %  $CaCl_2$  und 2 %  $NaOH$  zu einer erhöhten Reaktionsgeschwindigkeit sowie zu einer Steigerung des maximal erreichbaren

Umwandlungsgrades. Ohne Berücksichtigung von Reaktionen zwischen  $\text{Ca(OH)}_2$  und den Additiven kann das Modell den Partikelumsatz ebenfalls gut beschreiben.

### 1.9.8 Parallele Abscheidung HCl/SO<sub>2</sub>

Unter realen Bedingungen enthält das Abgas üblicherweise mehrere Komponenten, beispielsweise HCl, SO<sub>2</sub>, SO<sub>3</sub>, CO<sub>2</sub> und HF, die miteinander um die Reaktion mit  $\text{Ca(OH)}_2$  konkurrieren. Zur Modellierung der parallelen Abscheidung wurde daher die Wechselwirkung berücksichtigt. Da der Schwerpunkt dieses Projekts auf der Entschwefelung liegt und in der Praxis das besondere Interesse überwiegend den Komponenten HCl und SO<sub>2</sub> gilt, wurde die Betrachtung der Wechselwirkung auf diese beiden Komponenten beschränkt. Die erzielten Ergebnisse bieten jedoch einen methodischen Ansatz für eine Erweiterung auf konkurrierende Mehrkomponentensysteme in der Rauchgasreinigung.

Zur Modellierung der parallelen Abscheidung wird das Langmuir-Hinshelwood-Modell verwendet. Im Rahmen des Langmuir-Hinshelwood-Modells wird angenommen, dass auf der Oberfläche der Partikel eine Vielzahl aktiver Reaktionszentren verfügbar ist. Die Reaktionsgeschwindigkeit der einzelnen Komponenten ergibt sich aus den jeweiligen Partialdrücken. Dabei steht der Ausdruck  $1 + k_{\text{HCl},2}p_{\text{HCl}}$  für die Gesamtzahl der für HCl verfügbaren aktiven Zentren, während  $k_{\text{HCl},1}p_{\text{HCl}}$  die von HCl belegten aktiven Zentren beschreibt. Der Term „1“ entspricht dabei den unbesetzten aktiven Zentren.

$$r_{\text{HCl}} = \frac{k_{\text{HCl},1}p_{\text{HCl}}}{1 + k_{\text{HCl},2}p_{\text{HCl}}}$$

Formel 14

$$r_{\text{SO}_2} = \frac{k_{\text{SO}_2,1}p_{\text{SO}_2}}{1 + k_{\text{SO}_2,2}p_{\text{SO}_2}}$$

Formel 15

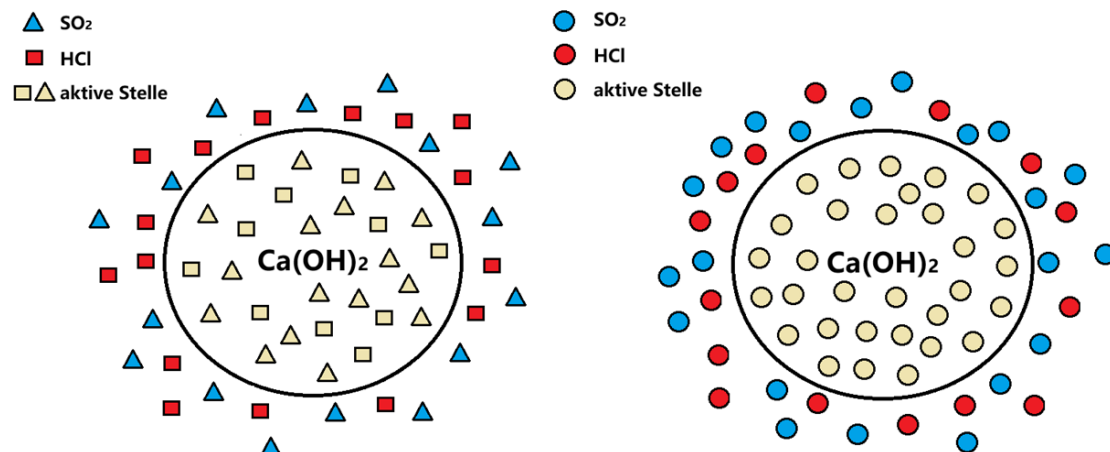


Abbildung 46: Schematische Darstellung des Langmuir-Hinshelwood-Modells; links der nicht-kompetitive Ansatz, rechts der kompetitive Ansatz

Besteht zwischen HCl und SO<sub>2</sub> keine Konkurrenzreaktion, besetzen beide Komponenten voneinander unabhängige aktive Zentren. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit lässt sich somit als Summe der jeweiligen Einzelgeschwindigkeiten darstellen.

$$r_{ges} = r_{HCl} + r_{SO_2} = \frac{k_{HCl,1}p_{HCl}}{1 + k_{HCl,2}p_{HCl}} + \frac{k_{SO_2,1}p_{SO_2}}{1 + k_{SO_2,2}p_{SO_2}} \quad \text{Formel 16}$$

Liegt zwischen HCl und SO<sub>2</sub> eine Konkurrenzbeziehung vor, konkurrieren beide Komponenten um dieselben aktiven Zentren. Die Gesamtreaktionsgeschwindigkeit lässt sich in diesem Fall wie folgt formulieren:

$$r_{ges} = \frac{k_{HCl,1}p_{HCl} + k_{SO_2,1}p_{SO_2}}{1 + k_{HCl,2}p_{HCl} + k_{SO_2,2}p_{SO_2}} \quad \text{Formel 17}$$

Der Ausdruck  $1 + k_{HCl,2}p_{HCl} + k_{SO_2,2}p_{SO_2}$  beschreibt die Gesamtzahl der aktiven Zentren, während  $k_{HCl,1}p_{HCl}$  bzw.  $k_{SO_2,1}p_{SO_2}$  die von HCl bzw. SO<sub>2</sub> belegten aktiven Zentren bezeichnen.

Die für das Modell erforderlichen Konstanten  $k_{HCl,1}$ ,  $k_{SO_2,1}$  sowie  $k_{HCl,2}$ ,  $k_{SO_2,2}$  können experimentell ermittelt werden. Durch Umformen der Formel 14 ergibt sich:

$$\frac{1}{r_{HCl}} = \frac{1}{k_{HCl,1}} \frac{1}{p_{HCl}} + \frac{k_{HCl,2}}{k_{HCl,1}} \quad \text{Formel 18}$$

Dabei wird  $r_{HCl}$  anhand der Formel 4 berechnet. Die entsprechenden K-Werte lassen sich aus Abbildung 47 über die Steigung und den Achsenabschnitt ermitteln. Die resultierenden Werte sind in Tabelle 8 zusammengefasst.

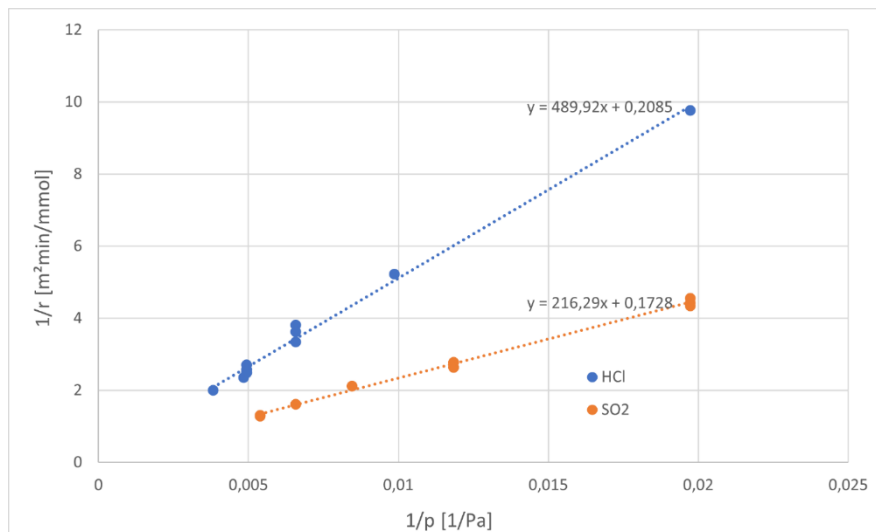


Abbildung 47: Zusammenhang zwischen  $\frac{1}{r}$  und  $\frac{1}{p}$ .

Tabelle 8: K-Werte für L-H Modell

|                 | K <sub>1</sub> [mmol/m²minPa] | K <sub>2</sub> [1/Pa] |
|-----------------|-------------------------------|-----------------------|
| HCl             | 0,00204                       | 0,000426              |
| SO <sub>2</sub> | 0,00462                       | 0,000799              |

Zur Überprüfung des L-H Modells wurde das Reaktionsverhalten von Ca(OH)<sub>2</sub> unter verschiedenen Mischgasatmosphären mittels TGA untersucht. Abbildung 48 zeigt die Massenanstiegsraten der Probe während der geschwindigkeitsbestimmenden Phase (lineare Wachstumsphase), wobei diese Massenanstiegsraten die chemische Reaktionsgeschwindigkeit widerspiegeln.

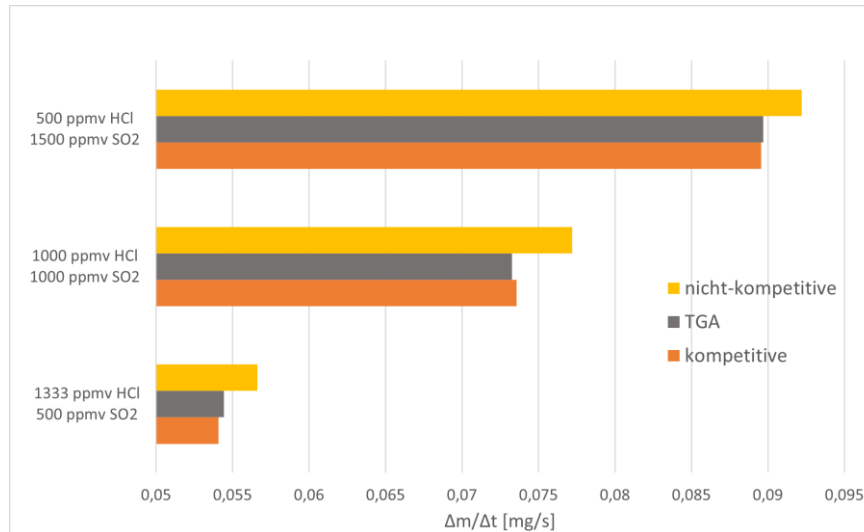


Abbildung 48: Validierung L-H Modell nach TGA-Versuchen

Dabei bezeichnen die Angaben „kompetitiv“ bzw. „nicht-kompetitiv“ die anhand der Formel 17 bzw. Formel 16 berechneten Werte. Es ist ersichtlich, dass die nach dem „kompetitiven“ Ansatz berechneten Werte eine gute Übereinstimmung mit den experimentellen Ergebnissen zeigen. Der „kompetitive“ Ansatz wird weiter in das EGM zur Beschreibung der parallelen Abscheidung integriert.

### 1.9.9 Integration Langmuir-Hinshelwood-Modell ins EGM

Bei der Parallelabscheidung reagieren HCl und SO<sub>2</sub> simultan mit Ca(OH)<sub>2</sub>. Im Gegensatz zum Einkomponentensystem besteht die gebildete Produktphase daher nicht aus einer einzelnen Feststoffverbindung, sondern aus einer räumlich verteilten Mischschicht mehrerer Reaktionsprodukte. Aufgrund der unterschiedlichen kinetischen und diffusionsbedingten Eigenschaften der beiden Gasphasen ist die Zusammensetzung dieser Produktlage sowohl zeit- als auch ortsabhängig und variiert schalenweise innerhalb des Korns.

Im ersten Zeitschritt wird zunächst für jede Gasphase separat berechnet, wie weit sich die Reaktionsfront ausbreiten würde, wenn ausschließlich HCl bzw. ausschließlich SO<sub>2</sub> im System vorläge. Die daraus resultierenden hypothetischen Umsätze  $x_{HCl}$  bzw.  $x_{SO_2}$  repräsentieren den durch intrinsische Reaktionskinetik und Stofftransport begrenzten Reaktionsfortschritt der jeweiligen Einzelkomponente ohne Berücksichtigung konkurrierender Adsorption.

Im realen Mehrkomponentensystem konkurrieren HCl und SO<sub>2</sub> um dieselben aktiven Reaktionsstellen an der Feststoffoberfläche. Die tatsächlichen Umsätze im Mehrkomponentensystem werden anschließend durch ein Langmuir–Hinshelwood-Modell korrigiert:

$$x_{e,HCl} = x_{HCl} \cdot \theta_{HCl} \quad \text{Formel 19}$$

$$x_{e,SO_2} = x_{SO_2} \cdot \theta_{SO_2} \quad \text{Formel 20}$$

wobei  $\theta$  den jeweiligen Konkurrenzkoefizienten darstellt:

$$\theta_{HCl} = \frac{1 + k_{SO_2,2}p_{SO_2}}{1 + k_{HCl,2}p_{HCl} + k_{SO_2,2}p_{SO_2}} \quad \text{Formel 21}$$

$$\theta_{SO_2} = \frac{1 + k_{SO_2,2} p_{SO_2}}{1 + k_{HCl,2} p_{HCl} + k_{SO_2,2} p_{SO_2}} \quad \text{Formel 22}$$

Der gesamte effektive Umsatz ergibt sich aus:

$$x_{ges} = x_{e,HCl} + x_{e,SO_2} \quad \text{Formel 23}$$

Der lokale Anteil der durch HCl gebildeten Produktphase innerhalb einer Schale wird durch den relativen Beitrag zum effektiven Gesamtumsatz bestimmt:

$$w_{HCl} = \frac{x_{HCl}}{x_{ges}} = \frac{x_{HCl} k_{HCl,1} p_{HCl}}{x_{HCl} k_{HCl,1} p_{HCl} + x_{SO_2} k_{SO_2,1} p_{SO_2}} \quad \text{Formel 24}$$

Dieser dimensionslose Anteil charakterisiert die lokale Zusammensetzung der Produktlage und bildet die Grundlage für die Bestimmung der effektiven Transporteigenschaften sowie der volumetrischen Expansion.

Für die gemischte Produktlage wird angenommen, dass die einzelnen Feststoffphasen innerhalb einer Schale mikroskopisch homogen verteilt sind. Die effektiven Diffusionskoeffizienten lassen sich unter dieser Annahme über eine gewichtete Mittelung bestimmen:

$$D_{s,mix,HCl} = w_{HCl} \cdot D_{s,HCl,CaCl_2} + (1 - w_{HCl}) \cdot D_{s,HCl,CaSO_3} \quad \text{Formel 25}$$

Analog ergibt sich für  $SO_2$ :

$$D_{s,mix,SO_2} = w_{HCl} \cdot D_{s,SO_2,CaCl_2} + (1 - w_{HCl}) \cdot D_{s,SO_2,CaSO_3} \quad \text{Formel 26}$$

Die Monoprodukt-Diffusionskoeffizienten  $D_{s,HCl,CaCl_2}$  und  $D_{s,SO_2,CaSO_3}$  stammen aus dem Einkomponentenmodell. Die Kreuzdiffusionskoeffizienten werden auf Basis der effektiven Porendiffusionskoeffizienten abgeschätzt:

$$D_{s,HCl,CaSO_3} = D_{s,SO_2,CaSO_3} \cdot \frac{D_{e,HCl}}{D_{e,SO_2}} \quad \text{Formel 27}$$

$$D_{s,SO_2,CaCl_2} = D_{s,HCl,CaCl_2} \cdot \frac{D_{e,SO_2}}{D_{e,HCl}} \quad \text{Formel 28}$$

Da die Reaktionsprodukte unterschiedliche molare Volumina besitzen, führt die parallele Bildung mehrerer Feststoffphasen zu einer zusammensetzungsabhängigen Expansion der Produktlage. Der effektive Ausdehnungsfaktor ergibt sich zu:

$$Z_{mix} = \frac{v_{P,mix}}{v_{E,mix}} = w_{HCl} \frac{v_{P,HCl}}{v_{E,HCl}} + (1 - w_{HCl}) \frac{v_{P,SO_2}}{v_{E,SO_2}} \quad \text{Formel 29}$$

Der daraus resultierende effektive Kornradius erfüllt die Beziehung:

$$r_e^3 = Z_{mix} r_0^3 + (1 - Z_{mix}) r_r^3 \quad \text{Formel 30}$$

In allen folgenden Zeitschritten werden die Differentialgleichungen des Kornmodells für HCl und  $SO_2$  getrennt gelöst. Für jede radiale Schale werden die transport- und strukturelevanten Parameter – insbesondere die effektiven Diffusionskoeffizienten, der Ausdehnungsfaktor sowie der aktuelle unreaktierte Kernradius – auf Basis der kumulierten lokalen Umsätze aktualisiert.



Die Lösungen der lokalen Differentialgleichungen liefern den hypothetischen Fortschritt der jeweiligen Gasphase innerhalb des aktuellen Zeitschritts. Unter Anwendung der Konkurrenzkoefizienten werden diese Fortschritte anschließend zu einer gemeinsamen Verschiebung der Reaktionsfront zusammengeführt, wodurch die zeitliche Entwicklung der Parallelabscheidung konsistent abgebildet wird.

Zur Modellierung der Parallelabscheidung im Wirbelschichtreaktor sind entsprechende Konkurrenzfaktoren notwendig, die aus den Wirbelschichtexperimenten jedoch nicht bestimmt werden können. Daher wurden die Konkurrenzfaktoren aus den TGA-Experimenten übernommen (Tabelle 8). Die vom Modell berechneten Werte können somit von den realen Bedingungen abweichen.

Wie in der Abbildung 49 dargestellt, zeigt die durchgezogene Linie den Umsatzgrad von  $\text{Ca(OH)}_2$  bei Einzelkomponenten, während die gestrichelte Linie den Umsatzgrad von  $\text{Ca(OH)}_2$  unter simultaner Abscheidung darstellt. Es ist zu beachten, dass der auf Einzelkomponenten-HCl basierende  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatzgrad lediglich ein Schätzwert ist, da entsprechende Experimente mit Einzelkomponenten-HCl im Wirbelschichtreaktor nicht vorliegen. Wenn nur der Einfluss der Konkurrenzbeziehung berücksichtigt wird, beträgt der Umsatzgrad das  $\theta$ -fache ( $\theta < 1$ ) des Einzelkomponentenwerts, d. h. der Konkurrenzumsatzgrad ist geringer als der Umsatzgrad bei Einzelkomponenten. Da der Diffusionskoeffizient der gemischten Produktschicht zwischen den jeweiligen Einzelkomponentenwerten liegt, zeigt sich jedoch eine fördernde Wirkung auf die  $\text{SO}_2$ -Abscheidung, gleichzeitig aber eine hemmende Wirkung auf die HCl-Abscheidung.

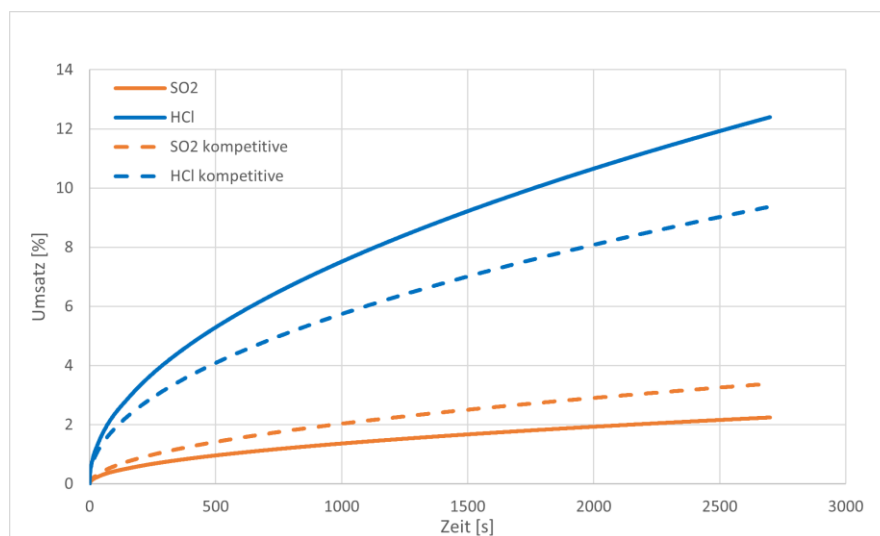


Abbildung 49: Vergleich des  $\text{Ca(OH)}_2$ -Umsatzes unter Einzelkomponentenbedingungen und unter paralleler Abscheidung. 25 %  $\text{H}_2\text{O}$ ,  $\text{SO}_2$  2500  $\text{mg/m}^3$  auf Trockenabgasbasis, HCl 2850  $\text{mg/m}^3$  auf Trockenabgasbasis.

### 1.10 AP 8: Techno-ökonomische Bewertung (FE 1 & 2)

In AP 8 wurden die experimentellen Ergebnisse nach Abschluss der Versuchsreihen einer techno-ökonomischen Einordnung unterzogen. Ziel war es, die potenziellen Vorteile des Einsatzes von Additiven im Vergleich zum Stand der Technik zu bewerten.

In der Abgasreinigung stellt der Einsatz kalkstämmiger Sorbentien zur Abscheidung saurer Rauchgaskomponenten den etablierten Stand der Technik dar. In Abhängigkeit von Anlagentyp und

Rauchgaszusammensetzung kommen unterschiedliche Verfahrenskonzepte zum Einsatz. In Klärschlammverbrennungsanlagen werden aufgrund der erhöhten  $\text{SO}_2$ -Gehalte häufig Wäscher, konditionierte Trockensorptionsverfahren mit Kalkhydrat oder Trockensorptionsverfahren mit Natriumhydrogencarbonat eingesetzt. Im vorliegenden Projekt wurde die Wirkung verschiedener Additive im Kontext einer Klärschlammverbrennung untersucht, um ihren Einfluss in Kombination mit Kalkhydrat bei praxisnaher Trockensorption unter ungünstigen Randbedingungen zu bewerten und mögliche Optimierungspotenziale zu identifizieren.

Die Ergebnisse aus AP 6 zeigen, dass die absoluten  $\text{SO}_2$ -Abscheideleistungen unter den gewählten praxisnahen Randbedingungen einer Monoklärschlammverbrennung mit nachgeschalteter Trockensorption insgesamt auf niedrigem Niveau bleiben. Vor dem Hintergrund der für Kalkhydrat ungünstigen Randbedingungen ist dies jedoch erwartbar. Die beobachteten Verbesserungen der  $\text{SO}_2$ -Abscheideleistung durch die Additivierung des Kalkhydrats um etwa 1 bis 3 Prozentpunkte verdeutlichen dennoch, dass ein grundsätzliches Potenzial zur Optimierung der Abscheidung besteht. Diese Einschätzung wird durch die Ergebnisse der Batchversuche im Wirbelschichtreaktor gestützt, in denen ebenfalls positive Effekte der Additivierung beobachtet wurden. Gleichzeitig zeigte sich, dass die Randbedingungen, insbesondere Temperatur, Wasserdampfgehalt und das molare  $\text{Cl/S}$ -Verhältnis, einen maßgeblichen Einfluss auf die Abscheideleistung haben.

Bei der Einordnung dieser Ergebnisse ist jedoch zu berücksichtigen, dass hier ein Anwendungsfall mit für Kalkhydrat vergleichsweise ungünstigen Randbedingungen betrachtet wurde. Insbesondere die geringe relative Feuchte und das niedrige molare  $\text{Cl/S}$ -Verhältnis weichen von solchen Bedingungen ab, unter denen kalkbasierte Sorbentien üblicherweise besonders wirksam eingesetzt werden. Vor diesem Hintergrund lassen die vorliegenden Ergebnisse keine allgemeingültige Aussage darüber zu, wie groß der Beitrag der untersuchten Additive zur Steigerung der Abscheideeffizienz unter konditionierten Randbedingungen bestenfalls ausfallen könnte.

Eine Reduktion des Sorbensverbrauches durch den Einsatz von Additiven konnte nur in geringem Umfang festgestellt werden. Die Unterschiede zwischen den untersuchten Additiven fallen insgesamt gering aus und sind gegenüber dem Einfluss der Randbedingungen von untergeordneter Bedeutung. Der spezifische Sorbensverbrauch bleibt damit weitgehend auf dem Niveau des Referenzsorbens Kalkhydrat.

Zusätzlich ist zu berücksichtigen, dass der Einsatz von Additiven einen erhöhten Aufwand hinsichtlich Lagerung, Dosierung und Anlagentechnik mit sich bringen kann. Darüber hinaus zeigten sich im Technikumsmaßstab verfahrenstechnische Einschränkungen, beispielsweise bei der Dosierung bestimmter Materialien wie des Puzzolans aus Papierschlammmasche, wodurch eine stabile Betriebsweise erschwert wurde.

Ein weiterer wesentlicher Einflussfaktor ist die Verfügbarkeit reaktiver Oberfläche. Die Versuche mit hochoberflächigem Kalkhydrat (WKH HA/2 bzw. „KH super“) zeigen, dass eine Erhöhung der spezifischen Oberfläche unter den betrachteten Bedingungen einen deutlich größeren Einfluss auf die Abscheideleistung hat als der Einsatz der untersuchten Additive. Dies deutet darauf hin, dass die Optimierung der Sorbenseigenschaften sowie der Prozessrandbedingungen eine besonders wirksame Strategie zur Verbesserung der Abscheideleistung darstellt.

Gleichzeitig erscheint die Nutzung reststoffbasierter Additive, insbesondere puzzolanischer Zuschlagstoffe auf Basis mineralischer Nebenprodukte wie Flugaschen oder Papierschlammaschen, weiterhin als vielversprechender Ansatz. Insbesondere im Sinne einer kaskadierten Nutzung von Reststoffen kann dieser Weg sowohl aus ressourcenbezogener als auch aus verfahrenstechnischer Sicht relevant sein. Die Ergebnisse der

Batchreaktorversuche zeigen, dass mit einzelnen reststoffbasierten Zuschlagstoffen positive Effekte auf die Abscheideleistung erzielt werden konnten. Daraus ergeben sich weiterhin interessante Potenziale für die Entwicklung additiver Sorbentien, die in weiterführenden Untersuchungen gezielt adressiert werden sollten.

Insgesamt zeigen die Ergebnisse, dass die Additivierung im kontinuierlichen Versuchsbetrieb unter den untersuchten Bedingungen ein grundsätzliches Potenzial zur Verbesserung der SO<sub>2</sub>-Abscheideleistung aufweist, dieses jedoch stark durch die jeweiligen Prozessrandbedingungen beeinflusst wird. Damit wird deutlich, dass neben der Additivierung insbesondere auch die gezielte Einstellung der Randbedingungen für die weitere Optimierung der Abscheidung von Bedeutung ist. Für weiterführende Arbeiten erscheint es daher sinnvoll, insbesondere reststoffbasierte Additive und additivierte Sorbentien unter konditionierten Bedingungen weiter zu untersuchen.

## 2 Verwendung der Zuwendung

Im Folgenden wird die Verwendung der Zuwendung an den beteiligten Forschungsstellen sowie die Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit dargestellt.

*Institut für Verfahrenstechnik und Umwelttechnik, Professur für Energieverfahrenstechnik, TU Dresden*

- Wissenschaftlich-technisches Personal (A.1): Im Rahmen der Projektdurchführung war 1 Mitarbeiter im Umfang von insgesamt 32 Personenmonaten beschäftigt, davon entfielen 24 Personenmonate auf die reguläre Projektlaufzeit und 8 Personenmonate auf die Projektverlängerung. Zusätzlich wurden 6 Personenmonate für einen Laboranten eingesetzt.
- Gerätebeschaffung: Die bewilligten Mittel wurden für die Beschaffung von Versuchsgasflaschen, Additiven sowie für die Ertüchtigung der TGA-Anlage (u. a. Mass Flow Controller (MFC), Probenträger) gemäß Finanzierungsplan zweckgebunden eingesetzt.

*Lehr- und Forschungsgebiet Thermoprozesse und Emissionsminderung in der Entsorgungs- und Recyclingwirtschaft, RWTH Aachen*

- Wissenschaftlich-technisches Personal (A.1): Im Rahmen der Projektdurchführung waren 2 wissenschaftliche Mitarbeiter im Umfang von insgesamt 24 Personenmonaten beschäftigt, davon entfielen 24 Personenmonate auf die reguläre Projektlaufzeit.
- Ausgaben für Gerätebeschaffung (B): Die bewilligten Mittel wurden für die Beschaffung des Raman-Systems inkl. Ramansonde, Laser und Spektrometer sowie die Optimierung des Wirbelschichtreaktors gemäß Finanzierungsplan zweckgebunden eingesetzt.

*Institut für Thermodynamik, Lehrstuhl für Technische Thermodynamik, RWTH Aachen*

Im Rahmen der Projektdurchführung waren zum Start des Projekts 2 Mitarbeiter im Umfang von 1,4 PM und 1,8 PM beschäftigt, um den Start des Projekts voranzutreiben. Die zweite Person verließ den Lehrstuhl und es musste eine Nachfolge gefunden werden. Aufgrund von Schwierigkeiten bei der Personalsuche konnte erst im Oktober 2023 eine Sachbearbeiterin gefunden werden, die ab dort 20,8 PM im Projekt beschäftigt war. Die bewilligten Mittel für Verbrauchsmaterial wurden gemäß dem Finanzierungsplan für Laboruntersuchungen und Versuchsaufbauten verausgabt.

## 3 Notwendigkeit und Angemessenheit der geleisteten Arbeit

Die durchgeführten Arbeiten sowie die dafür aufgewandten Ressourcen waren notwendig und angemessen, da der Erfüllung der im Projektantrag dargelegten Ziele dienten und die im Arbeitsplan genannten Aufgaben bearbeitet wurden.

Die Arbeiten der FE 1 für AP 2 wurden um zwei Monate verlängert, da der projektbegleitende Ausschuss aufgrund neuer Beobachtungen Papierschlammassche in die Untersuchungen aufnehmen wollte. Angesichts der positiven Ergebnisse wurde das Additiv in den weiteren Versuchen berücksichtigt. Zu Beginn des Projekts gab es eine Verzögerung bei FE 3 durch den Weggang des Sachbearbeiters. Die Besetzung der Stelle konnte nach langer Suche erst im Oktober 2023 erfolgen. Der Umfang der *ex-situ* Raman Versuche der FE 3 für AP 3

wurde im Projektverlauf gesteigert, da diese erfolgsversprechender für die Aufklärung der Mechanismen während der Adsorption von  $\text{SO}_2$  am Kalkhydratpartikel als *in-situ* Versuche am Wirbelschichtreaktor erschienen. Die *ex-situ* Versuche wurden als Grundlage für die begleitende speizierende Analytik aus AP 5 verwendet. Aufgrund eines auftretenden Fluoreszenzuntergrunds, der nicht eindeutig einem Reaktionsprodukt zugeordnet werden konnte, wurde der Versuchsaufbau für die *in-situ* Versuche komplett überarbeitet, was eine den Umfang des Arbeitspaketes weiter gesteigert hat. Die Applikation des Ramansystems für die *in-situ* Raman Versuche wurde durchgeführt, aber nicht erfolgreich abgeschlossen, aufgrund eines vollständig überlagernden Fluoreszenzsignals in den aufgenommenen Ramanspektren. Für die Durchführung von AP 4 waren am Prüfstand der FE 2 ergänzende Arbeiten erforderlich, um die Reproduzierbarkeit und damit die Qualität der Ergebnisse zu sichern sowie die Anpassung an die aufgabenspezifischen Rahmenbedingungen umzusetzen.

#### **4 Darstellung des wissenschaftlich-technischen und wirtschaftlichen Nutzens der erzielten Ergebnisse insbesondere für KMU sowie ihres innovativen Beitrags und ihrer industriellen Anwendungsmöglichkeiten**

Die erzielten Ergebnisse bieten insbesondere für kleine und mittlere Unternehmen (KMU) relevantes Potenzial zur Weiterentwicklung kalkbasierter Verfahren der Rauchgasreinigung. Der wissenschaftlich-technische Nutzen liegt vor allem in einem vertieften Verständnis des Einflusses von Additiven, Sorbenseigenschaften und Prozessrandbedingungen auf die  $\text{SO}_2$ -Abscheidung in HCl-armen Abgasen. Für KMU aus den Bereichen Kalkherstellung, Anlagenbau, Abgasreinigung und Reststoffaufbereitung ergeben sich daraus Ansatzpunkte zur gezielten Optimierung bestehender Prozesse sowie zur Entwicklung weiterentwickelter Sorbentien und Sorbensenmischungen.

Besonders hervorzuheben sind die identifizierten Potenziale reststoffbasierter, insbesondere puzzolanischer Zuschlagstoffe, die im Sinne einer kaskadierten Nutzung von Nebenprodukten zusätzliche innovative Verwertungswege eröffnen können. Darüber hinaus leisten die Ergebnisse einen Beitrag zur Weiterentwicklung emissionsmindernder Verfahren und schaffen eine Grundlage, um kalkbasierte Sorbentien auch unter anspruchsvollen Einsatzbedingungen gezielter auszulegen und weiterzuentwickeln.

Das von der FE 3 entwickelte Softwarepaket zur Auswertung von Ramanspektren mit IHM soll als open source Python Package veröffentlicht werden, um für die allgemeine Forschung und Wirtschaft frei zugänglich gemacht zu werden. Die mit der entwickelten *in-situ* Raman-Methodik nachgewiesenen Reaktionsmechanismen bestätigen in der Literatur postulierte Reaktionsmechanismen und können als Entscheidungsgrundlage für die Bearbeitung weiterer Forschungsfragen genutzt werden.

#### **5 Wissenstransfer in die Wirtschaft und Durchgeführte Transfermaßnahmen**

| Ort/Rahmen                                                         | Zeitraum                     | Zielpersonen                                        | Maßnahme            | Erfüllungsstatus                                                                                                                                                  |
|--------------------------------------------------------------------|------------------------------|-----------------------------------------------------|---------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|
| <b>Projektbegleitender Ausschuss (PA), AK Kalk im Umweltschutz</b> | halbjährlich                 | Techniker/Anwender der KMU, Industrievertreter, UBA | Statusbericht       | erfolgt am:<br>04.05.2023 (AK Kalk)<br>18.10.2023 (AK Kalk)<br>23.04.2024 (AK Kalk)                                                                               |
| <b>AG Luftreinhaltung</b>                                          | jährlich                     | KMU, Industrievertreter                             | Statusbericht       | 08.05.2024<br>(AG Luftreinhaltung)<br>02.10.2024 (AK Kalk)<br>07.05.2025 (AK Kalk)<br>28.10.2025 (AK Kalk)                                                        |
| <b>Wissenschaftliche Fachtagung</b>                                | ab 2. Hälfte Projektlaufzeit | Studenten, interessiertes Fachpublikum              | Vorträge und Poster | 15. – 16.02.2024<br>(DGAW Wien)<br>22.9.25-24.9.25<br>(Thermodynamik Kolloquium)<br>24. – 25.02.2026<br>(DGAW Pforzheim)<br>09. – 10.03.2026<br>(Dechema Dresden) |

## 6 Geplante spezifische Transfermaßnahmen nach der Projektlaufzeit

| Ort/Rahmen                                          | Zeitraum                | Zielpersonen                            | Maßnahme                              | Ziel                                                                   |
|-----------------------------------------------------|-------------------------|-----------------------------------------|---------------------------------------|------------------------------------------------------------------------|
| <b>Wissenschaftliche Fachtagungen (s.o)</b>         | 6 Monate nach Abschluss | Mitglieder, KMU, interessierte Personen | Vorträge der Forschungsstellen        | Verbreitung der Endergebnisse (18-20.11.2026, Recy & DepoTech. Leoben) |
| <b>Industriennahe Tagungen</b>                      | 6 Monate nach Abschluss | Mitglieder, KMU, interessierte Personen |                                       |                                                                        |
| <b>Wissenschaftliche Fachzeitschriften</b>          | mit Abschluss           | Studenten, interessiertes Fachpublikum  | Veröffentlichungen in mit Massenbezug | Präsentation der Ergebnisse                                            |
| <b>Homepage/Social Media der Projektbeteiligten</b> | mit Abschluss           | Studenten, interessierte Personen       | Kurzbeiträge, Informationsmaterial    |                                                                        |
| <b>TUD EVT, RWTH TEER, LTT</b>                      | mit Abschluss           | Studenten                               | Eingang in die Lehre                  | Darstellung der wissenschaftlichen Ergebnisse                          |

### – Literaturverzeichnis

- [1] TSUCHIAI, Hiroaki ; ISHIZUKA, Tomohiro ; UENO, Tsutomu ; HATTORI, Hideshi ; KITA, Hideaki: *Highly active absorbent for SO<sub>2</sub> removal prepared from coal fly ash*. In: *Industrial & engineering chemistry research* 34 (1995), Nr. 4, S. 1404–1411
- [2] DIFFENBACH, R. A. ; HILTERMAN, M. J. ; FROMMELL, E. A. ; BOOHER, H. B. ; HEDGES, S. W.: *Characterization of calcium oxide-fly ash sorbents for SO<sub>2</sub> removal*. In: *Thermochimica acta* 189 (1991), Nr. 1, S. 1–24

- [3] MARTINEZ, J. C. ; IZQUIERDO, J. F. ; CUNILL, F. ; TEJERO, J. ; QUEROL, J.: *Reactivation of fly ash and Ca*. In: *Industrial & engineering chemistry research* 30 (1991), Nr. 9, S. 2143–2147
- [4] TSUCHIAI, Hiroaki ; ISHIZUKA, Tomohiro ; NAKAMURA, Hideki ; UENO, Tsutomu ; HATTORI, Hideshi: *Study of flue gas desulfurization absorbent prepared from coal fly ash: Effects of the composition of the absorbent on the activity*. In: *Industrial & engineering chemistry research* 35 (1996), Nr. 7, S. 2322–2326
- [5] GONG, Guozhuo ; YE, Shufeng ; TIAN, Yajun ; CUI, Yanbin ; CHEN, Yunfa: *Characterization of Blast Furnace Slag– Ca (OH) 2 Sorbents for Flue Gas Desulfurization*. In: *Industrial & engineering chemistry research* 47 (2008), Nr. 20, S. 7897–7902
- [6] DA SILVA FÉLIX, Joel ; WOHTER, Daniel ; QUICKER, Peter: Optimierung der industriellen Rauchgasreinigung durch Additivierung kalkbasierter Sorbentien zur SO<sub>2</sub>-Abscheidung. In: Deutsche Gesellschaft für Abfall- und Kreislaufwirtschaft e.V.; Hochschule Pforzheim (Hrsg.): *15. DGAW-Wissenschaftskongress Kreislauf- und Ressourcenwirtschaft am 24. und 25. Februar 2026 an der Hochschule Pforzheim*. Innsbruck university press, 2026, S. 57–61
- [7] RUDOLPH, Wolfram W. ; BROOKER, Murray H. ; TREMAINE, Peter R.: *Raman Spectroscopy of Aqueous ZnSO<sub>4</sub> Solutions under Hydrothermal Conditions: Solubility, Hydrolysis, and Sulfate Ion Pairing*. In: *Journal of Solution Chemistry* 28 (1999), Nr. 5, S. 621–630
- [8] PETERS, Erik ; SCHNELL, Matthias ; STARK, Kirsten Julia ; QUICKER, Peter: *Betriebserfahrungen aus der kleinsten Klärschlammverbrennungsanlage der Welt* (2025), S. 36–41. URL <https://www.springerprofessional.de/betriebserfahrungen-zur-verbrennung-von-klärschlamm-im-kleinstm/51696572>
- [9] KARP, Rudi: Verbesserung der Abscheideleistungen bei optimiertem Additiveinsatz. In: *3. Tagung Trockene Abgasreinigung, 2007*.
- [10] QUICKER, Peter ; THOMAS, Horst ; FRANK, Ohnemüller: *SO<sub>2</sub>200+ : Abscheidung saurer Schadgase mit Kalkhydrat bei Temperaturen >200 °C*. AiF-Nr. 18674 N. Dezember 2020
- [11] GAREA, A. ; FERNÁNDEZ, I. ; VIGURI, J. R. ; ORTIZ, M. I. ; FERNÁNDEZ, J. ; RENEDO, M. J. ; IRABIEN, J. A.: *Fly-ash/calcium hydroxide mixtures for SO<sub>2</sub> removal: structural properties and maximum yield*. In: *Chemical Engineering Journal* 66 (1997), Nr. 3, S. 171–179
- [12] KRAMMER, G. ; BRUNNER, Ch. ; KHINAST, J. ; STAUDINGER, G.: *Reaction of Ca(OH)<sub>2</sub> with SO<sub>2</sub> at Low Temperature*. In: *Industrial & engineering chemistry research* 36 (1997), Nr. 5, S. 1410–1418
- [13] HILDEBRANDT, Peter ; KELLER, Stefan ; HOFFMANN, Andreas ; VANHECKE, Franck ; SCHRADER, Bernhard: *Enhancement factor of surface-enhanced Raman scattering on silver and gold surfaces upon near-infrared excitation. Indication of an unusual strong contribution of the chemical effect*. In: *Journal of Raman Spectroscopy* 24 (1993), Nr. 11, S. 791–796
- [14] FENG, X. ; GARBOCZI, E. J. ; BENTZ, D. P. ; STUTZMAN, P. E. ; MASON, T. O.: *Estimation of the degree of hydration of blended cement pastes by a scanning electron microscope point-counting procedure*. In: *Cement and Concrete Research* 34 (2004), Nr. 10, S. 1787–1793
- [15] *Studies on combustion of carbon particles in flames and fluidized beds* : Elsevier, 1955 (1)
- [16] SZEKELY, J. ; EVANS, J. W.: *A structural model for gas—solid reactions with a moving boundary*. In: *Chemical Engineering Science* 25 (1970), Nr. 6, S. 1091–1107
- [17] GEORGAKIS, Christos ; CHANG, C. W. ; SZEKELY, J.: *A changing grain size model for gas—solid reactions*. In: *Chemical Engineering Science* 34 (1979), Nr. 8, S. 1072–1075



- [18] CHIN, Terence ; YAN, Rong ; LIANG, David Tee: *Study of the reaction of lime with HCl under simulated flue gas conditions using X-ray diffraction characterization and thermodynamic prediction*. In: *Industrial & engineering chemistry research* 44 (2005), Nr. 23, S. 8730–8738
- [19] KÖHLER, Martin: *Methode zur speziierenden Untersuchung der Reaktionsprodukte in Kalkadditiv-basierten Rauchgasreinigungen: Investigations on the reaction product species of lime based additives in flue gas cleaning systems*. Technische Universität Dresden. 2021
- [20] SHIH, Shin-Min ; HO, Ch'un-Sung ; SONG, Yuen-Sheng ; LIN, Jyh-Ping: *Kinetics of the reaction of Ca (OH) 2 with CO2 at low temperature*. In: *Industrial & engineering chemistry research* 38 (1999), Nr. 4, S. 1316–1322
- [21] WEINELL, Claus E. ; JENSEN, Peter I. ; DAM-JOHANSEN, Kim ; LIVBJERG, Hans: *Hydrogen chloride reaction with lime and limestone: kinetics and sorption capacity*. In: *Industrial & engineering chemistry research* 31 (1992), Nr. 1, S. 164–171
- [22] HO, Ch'un-Sung ; SHIH, Shin-Min ; LIU, Chiung-Fang ; CHU, Heng-Mo ; LEE, Chung-Da: *Kinetics of the sulfation of Ca (OH) 2 at low temperatures*. In: *Industrial & engineering chemistry research* 41 (2002), Nr. 14, S. 3357–3364
- [23] AHMARUZZAMAN, M. ; GUPTA, V. K.: *Application of coal fly ash in air quality management*. In: *Industrial & engineering chemistry research* 51 (2012), Nr. 47, S. 15299–15314
- [24] HOU, Bo ; QI, Haiying ; YOU, Changfu ; XU, Xuchang: *Dry desulfurization in a circulating fluidized bed (CFB) with chain reactions at moderate temperatures*. In: *Energy & fuels* 19 (2005), Nr. 1, S. 73–78
- [25] MATSUSHIMA, Norihiko ; LI, Yan ; NISHIOKA, Masateru ; SADAKATA, Masayoshi ; QI, Haiying ; XU, Xuchang: *Novel dry-desulfurization process using Ca (OH) 2/fly ash sorbent in a circulating fluidized bed*. In: *Environmental science & technology* 38 (2004), Nr. 24, S. 6867–6874
- [26] JOZEWICZ, Wojciech ; ROCHELLE, Gary T.: *Fly ash recycle in dry scrubbing*. In: *Environmental Progress* 5 (1986), Nr. 4, S. 219–224
- [27] SCHNEIDER, Christian: *Zur Konstitution von Hüttensand, seiner quantitativen Bestimmung und seinem Festigkeitsbeitrag im Zement* : Verlag Bau+ Technik, 2009
- [28] ARTHUR, Lia Frieda: *Silicate sorbents for flue gas cleaning* : The University of Texas at Austin, 1998
- [29] BRODNAX, Lia F. ; ROCHELLE, Gary T.: *Preparation of calcium silicate absorbent from iron blast furnace slag*. In: *Journal of the Air & Waste Management Association* 50 (2000), Nr. 9, S. 1655–1662
- [30] MEDELLIN, Pedro M. ; WEGER, Eric ; DUDUKOVIĆ, Milorad P.: *Removal of SO2 and NOx from simulated flue gases by alkalized alumina in a radial flow fixed bed*. In: *Industrial & Engineering Chemistry Process Design and Development* 17 (1978), Nr. 4, S. 528–536
- [31] GRIM, Ralph E.: *Relation of the composition to the properties of clays*. In: *Journal of the American Ceramic Society* 22 (1939), 1–12, S. 141–151
- [32] DR. HARALD ELSNER: *Vulkanische Lockergesteine in Deutschland*, 2021
- [33] ARGOLLO, R. de ; SCHILLING, J-G: *Ge Si and Ga Al fractionation in Hawaiian volcanic rocks*. In: *Geochimica et Cosmochimica Acta* 42 (1978), Nr. 6, S. 623–630
- [34] DESENISS, Stephanie ; POSTEN, C. ; TEIPEL, U. ; FÖRTER-BARTH, U.: *Keramische Mikrobauteile mit mikro- und nanoporösen Strukturen aus biogenen Partikeln*. In: *Chemie Ingenieur Technik* 77 (2005), Nr. 3, S. 230–234

- [35] RUIZ-ALSOP, Rosa Nery: *EFFECT OF RELATIVE HUMIDITY AND ADDITIVES ON THE REACTION OF SULFUR-DIOXIDE WITH CALCIUM-HYDROXIDE (DRY SCRUBBING, FLUE GAS DESULFURIZATION)* : The University of Texas at Austin, 1986
- [36] KARLSSON, H. T.: *Activated wet-dry scrubbing of SO<sub>2</sub>*. In: *J. Air Pollut. Control Assoc.*; (United States) 33 (1983), Nr. 1
- [37] *GESTIS-Stoffdatenbank*
- [38] YANG, Ralph T. ; SHEN, Ming-Shing ; STEINBERG, Meyer: *Fluidized-bed combustion of coal with lime additives: catalytic sulfation of lime with iron compounds and coal ash*. In: *Environmental science & technology* 12 (1978), Nr. 8, S. 915–918
- [39] WEISWEILER, W. ; HOFFMANN, R. ; STEIN, R.: *Trockene Rauchgasentschwefelung mit Kalkstein oder Dolomit: Verbesserung der Entschwefelungswirkung durch Optimierung der Feststoff-Porenstruktur, Pelletierung und chemischer Aktivierung*. Karlsruhe, 1987

## 7 Anhang

### Anhang 1: Puzzolanische Zuschlagstoffe

| Gruppe                                                 | Puzzolanische Zuschlagstoffe                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                     |           |
|--------------------------------------------------------|--------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Stoffe                                                 | Begründung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                       | Priorität |
| <b>Flugasche</b>                                       | Flugaschen wurden in der Literatur umfassend und systematisch untersucht und zeigen insgesamt gute Verbesserungswirkungen, erfordern jedoch zusätzliche Prozessschritte [1–3, 23–25]. Typische Zusammensetzungen sind SiO <sub>2</sub> 60-65%, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 25-30 % und Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 6-15% [23]. Der Preis liegt bei VIETGO ca. 30 € pro Tonne. [PA] „Steinkohle „Auslaufmodell“/ggf. Braunkohlenflugasche.“ | 1         |
| <b>Papierschlamm-sche</b>                              | [PA] „Von Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses (PA) als potenzielles Additiv vorgeschlagen.“                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 1         |
| <b>Kieselsäure+ Aluminium Hydroxide</b>                | Höhere Löslichkeit und Reaktivität im Vergleich zu Flugasche. Die hergestellten Sorbentien weisen einen SiO <sub>2</sub> -Gehalt von ca. 40 % sowie eine bis zu verdoppelte spezifische Oberfläche von bis zu 280 m <sup>2</sup> /g auf [4]. Gute Verbesserung [26]. Preis in Sigma-Aldrich: SiO <sub>2</sub> ·xH <sub>2</sub> O 52,8 €/kg, Al(OH) <sub>3</sub> 44 €/kg.                                                                         | 1         |
| <b>Hüttensand</b>                                      | Granulierte Hochofenschlacke [27], Preis in Kiesdirekt 0,3€/t ist, kostengünstig.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                | 1         |
| <b>Recycle Glass</b>                                   | Spezifische Oberfläche bis 130 m <sup>2</sup> /g nach 50 h Reaktion [28]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                         | 1         |
| <b>Hochofenschlacke (Iron Blast Furnace Slag)</b>      | Hochofenschlacke wurden in der Literatur viel untergesucht [5, 29]. Zusammensetzung aus TESTRA®R: SiO <sub>2</sub> 44-52 %, CaO 25-36 %, Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 7-14 %, MgO 5-8 %, Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1-2 %. Preis in Schicker Mineral 0,73 €/kg.                                                                                                                                                                            | 2         |
| <b>Alkalisiertes Aluminiumoxid (Aluminiumhydroxid)</b> | In einigen Patenten wird alkalisiertes Aluminiumoxid als Sorbens eingesetzt [1, 30], jedoch nicht im Kontext des Projektthemas „alkalstammige Sorbentien“. Als einzelnes Additiv ist die Verbesserung geringer als bei Flugasche [26]. [PA] „ATH – min. Flammenschutzmittel“                                                                                                                                                                     | 2         |
| <b>Montmorillonitische/ Bentonitische Tone</b>         | Zusammensetzung (OH) <sub>4</sub> Al <sub>4</sub> Si <sub>8</sub> O <sub>20</sub> ·xH <sub>2</sub> O; montmorillonitische Tone enthalten üblicherweise Magnesium [31]. Ähnlich wie Flugasche dienen Si- und Al-Phasen als Quelle für die puzzolanische Reaktion und bieten die Möglichkeit, saure Komponenten an inneren Grenzflächen einzulagern und dadurch Korrosion zu reduzieren.                                                           | 2         |
| <b>Tonerden</b>                                        | Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> zeigt eine geringere Verbesserungswirkung als Flugasche [26]. [PA] „Kaum spezifiziert.“                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 3         |
| <b>Bimsstein</b>                                       | Hochporöses vulkanisches Lockergestein [32]. Chemisch nicht wesentlich von anderer Lava zu unterscheiden. Hauptelemente sind Si (ca. 20 %), Al (ca. 7 %) und Sauerstoff [33].                                                                                                                                                                                                                                                                    | 3         |
| <b>Siliciumoxid</b>                                    | Reinstoffpreis 69 €/kg, wirtschaftlich nicht geeignet.                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                           | 3         |

|                  |                                                                                                                                                                                                                         |   |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|
| <b>Kieselgur</b> | Besteht überwiegend aus SiO <sub>2</sub> und weist eine poröse und einer spezifischen Oberfläche von ca. 0,35 m <sup>2</sup> /g auf [34]. Preis 1,3€/kg. [PA] „Im Vergleich zu Flugasche teuer und schlecht verfügbar.“ | 3 |
|------------------|-------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|---|

<sup>PA</sup> Begründung/Vorschlag von PA-Mitgliedern

## Anhang 2: Hygroskopische Stoffe

| Gruppe                                                  | Hygroskopische Stoffe                                                                                                                                                                                                       |           |
|---------------------------------------------------------|-----------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Stoffe                                                  | Begründung [35–37]                                                                                                                                                                                                          | Priorität |
| <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>                     | Preis bei Sigma-Aldrich 54 €/kg. Im Vergleich zu den anderen untersuchten Stoffen ist die Verbesserung durch Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> relativ gering. Nebenprodukt aus der Entschwefelung von NaHCO <sub>3</sub> .   | 1         |
| <b>Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub></b>                     | Preis bei Sigma-Aldrich 70,8 €/kg. Relativ geringe Verbesserungswirkung im Vergleich zu anderen Stoffen. Nebenprodukt aus der Entschwefelung von NaHCO <sub>3</sub> .                                                       | 1         |
| <b>CaCl<sub>2</sub></b>                                 | Vielversprechender Kandidat für Kalkstein. Preis bei Sigma-Aldrich 68 €/kg. [PA] „Zukünftig möglicherweise kostengünstiger über Phosphor-Recycling verfügbar. Technische Ware preiswerter.“                                 | 1         |
| <b>NaCl</b>                                             | Preis bei Sigma-Aldrich 22 €/kg. Kostengünstig bei gleichzeitig hoher Verbesserungswirkung.                                                                                                                                 | 1         |
| <b>NaNO<sub>3</sub></b>                                 | Preis bei Sigma-Aldrich 115 €/kg. Hohe Verbesserungswirkung.                                                                                                                                                                | 1         |
| <b>Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>         | Preis bei Sigma-Aldrich 106 €/kg. Hohe Verbesserungswirkung.                                                                                                                                                                | 1         |
| <b>KCl</b>                                              | Preis bei Sigma-Aldrich 55 €/kg. Hohe Verbesserungswirkung.                                                                                                                                                                 | 1         |
| <b>NaBr</b>                                             | Preis bei Sigma-Aldrich 146 €/kg. Höchste Verbesserungswirkung, jedoch hohe erforderliche Additivmenge (≈ 10 mol %). [PA] „Bereits zur Verbesserung von Aktivkoks eingesetzt.“                                              | 1         |
| <b>Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> + NaHCO<sub>3</sub></b> | [PA] „Eines der wirksamsten Additivsysteme. Preis bei Sigma-Aldrich 49,6 €/kg.“                                                                                                                                             | 1         |
| <b>NaOH</b>                                             | Eines der wirksamsten Additive. Preis bei Sigma-Aldrich 37 €/kg.                                                                                                                                                            | 1         |
| <b>K<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>                      | Preis bei Sigma-Aldrich 67,6 €/kg.                                                                                                                                                                                          | 1         |
| <b>NaAl(SO<sub>4</sub>)<sub>2</sub></b>                 | Mischsalz, Al <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> Preis bei Sigma-Aldrich 58,4 €/kg.                                                                                                                               | 1         |
| <b>Na<sub>3</sub>PO<sub>4</sub></b>                     | Patent, (x12 H <sub>2</sub> O) Preis bei Sigma-Aldrich 33,3 €/kg.                                                                                                                                                           | 1         |
| <b>Na<sub>2</sub>SiO<sub>3</sub></b>                    | Patent, Preis bei Sigma-Aldrich 36 €/kg                                                                                                                                                                                     | 1         |
| <b>MgCl<sub>2</sub></b>                                 | Preis bei Sigma-Aldrich 33,4 €/kg. Ab etwa 110 °C beginnt die Abspaltung geringer Mengen HCl.                                                                                                                               | 1         |
| <b>FeCl<sub>2</sub></b>                                 | (x4 H <sub>2</sub> O) Preis in Sigma-Aldrich 156 €/kg. Nicht stabil gegenüber Luftsauerstoff.                                                                                                                               | 2         |
| <b>Fe(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>                   | (x9 H <sub>2</sub> O) Preis bei Sigma-Aldrich 142 €/kg. Zersetzungstemperatur ca. 125 °C.                                                                                                                                   | 2         |
| <b>Al(NO<sub>3</sub>)<sub>3</sub></b>                   | (x9 H <sub>2</sub> O) Preis bei Sigma-Aldrich 130 €/kg. Zersetzungstemperatur ca. 135 °C.                                                                                                                                   | 2         |
| <b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>                   | (x4 H <sub>2</sub> O) Preis bei Sigma-Aldrich 54 €/kg. Sauerstoffabspaltung oberhalb von 130 °C, Explosionsgefahr bei Kontakt mit organischen Stoffen.                                                                      | 2         |
| <b>BaCl<sub>2</sub></b>                                 | (x2 H <sub>2</sub> O) Preis bei Sigma-Aldrich 75,2 €/kg. Giftig.                                                                                                                                                            | 3         |
| <b>Co(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>                   | (x6 H <sub>2</sub> O) Preis bei Sigma-Aldrich 708 €/kg. Giftig, ökologisch und ökonomisch nicht geeignet.                                                                                                                   | 3         |
| <b>NaNO<sub>2</sub></b>                                 | Preis bei Sigma-Aldrich 46,8 €/kg. Explosionsgefahr bei Kontakt mit oxidierbaren Stoffen. Giftig.                                                                                                                           | 3         |
| <b>LiCl</b>                                             | Preis bei Sigma-Aldrich 328 €/kg. Teuer.                                                                                                                                                                                    | 3         |
| <b>Mg(ClO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>                  | Starkes Oxidationsmittel. Gefährliche Brandgefahr bei Kontakt mit organischen Materialien.                                                                                                                                  | 3         |
| <b>NH<sub>4</sub>Cl</b>                                 | Preis bei Sigma-Aldrich 78,4 €/kg. Der Stoff kann bei Kontakt mit Alkalihydroxiden gefährliche Reaktionen eingehen.                                                                                                         | 3         |
| <b>NaClO</b>                                            | Instabil und zur Neigung von Zersetzung. Explosiv                                                                                                                                                                           | 3         |
| <b>Zn(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>                   | (x6 H <sub>2</sub> O) Preis bei Sigma-Aldrich 71,8 €/kg. Der Stoff ist gewässergefährdend. Zwischen 105 und 131 °C erfolgt der Verlust des Kristallwassers; bei Erhitzung über 140 °C geht der Stoff in Zinkoxidrauch über. | 3         |
| <b>ZnCl<sub>2</sub></b>                                 | Preis bei Sigma-Aldrich 147 €/kg. Der Stoff ist gewässergefährdend.                                                                                                                                                         | 3         |
| <b>SnCl<sub>2</sub></b>                                 | Preis bei Sigma-Aldrich 313,5 €/kg. Teuer.                                                                                                                                                                                  | 3         |
| <b>PdCl<sub>2</sub></b>                                 | Preis bei Sigma-Aldrich 91000 €/kg. Teuer.                                                                                                                                                                                  | 3         |

|                         |                                                   |   |
|-------------------------|---------------------------------------------------|---|
| <b>CaBr<sub>2</sub></b> | Preis bei Sigma-Aldrich 370 €/kg. Teuer.          | 3 |
| <b>CaI<sub>2</sub></b>  | Preis bei Sigma-Aldrich 1200 €/kg. Teuer.         | 3 |
| <b>AlCl<sub>3</sub></b> | Preis bei Sigma-Aldrich 264 €/kg. Teuer. Explosiv | 3 |

<sup>PA</sup> Begründung/Vorschlag von PA-Mitgliedern

#### Anhang 3: Chemische Promotoren

| Gruppe                                             | Chemischer Promotoren [37]                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              |           |
|----------------------------------------------------|---------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------------|-----------|
| Stoffe                                             | Begründung                                                                                                                                                                                                                                                                                                                                              | Priorität |
| <b>NaNO<sub>3</sub></b>                            | Preis bei Sigma-Aldrich 115 €/kg. Hohe Verbesserung [35].                                                                                                                                                                                                                                                                                               | 1         |
| <b>Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub></b>                 | Bekannter Hochtemperaturkatalysator für die Oxidation von SO <sub>2</sub> zu SO <sub>3</sub> bei Temperaturen über 500 °C [38]. Bei niedrigen Temperaturen (ca. 100 °C) ist die Verbesserungswirkung gering [26].                                                                                                                                       | 2         |
| <b>Ca(NO<sub>3</sub>)<sub>2</sub></b>              | (x4 H <sub>2</sub> O) Preis bei Sigma-Aldrich 54 €/kg. Sauerstoffabspaltung oberhalb von 130 °C; Explosionsgefahr bei Kontakt mit organischen Stoffen.                                                                                                                                                                                                  | 2         |
| <b>Grünsalz (FeSO<sub>4</sub>·7H<sub>2</sub>O)</b> | Die intermediäre Bildung von CaFe <sub>2</sub> O <sub>4</sub> als mögliche Vorstufe der Sulfatisierung wird angenommen; dies ist jedoch erst im Temperaturbereich oberhalb von 400 °C wahrscheinlich [39].                                                                                                                                              | 2         |
| <b>Cu Salze (z.B. Cu-CIOH)</b>                     | [PA] Ergänzend von Mitgliedern des projektbegleitenden Ausschusses vorgeschlagen; können zur Passivierung von Legierungen beitragen.                                                                                                                                                                                                                    | 2         |
| <b>HCl Lösung</b>                                  | Preis bei Sigma-Aldrich für eine 37%ige Lösung 44,8 €/kg. Konzentrierte Lösungen sind gefährlich. Reagieren allerdings mit dem Adsorptionsmittel und bildet sich CaCl <sub>2</sub> .                                                                                                                                                                    | 3         |
| <b>Cr-basierten Zuschlagstoffen</b>                | Aufgrund ökologischer und ökonomischer Aspekte nicht geeignet.                                                                                                                                                                                                                                                                                          | 3         |
| <b>HNO<sub>3</sub> Lösung</b>                      | Preis bei Sigma-Aldrich 70 %-Lösung 115,2 €/kg. Gewässergefährdend; Siedepunkt 121,8 °C (69,2%). Zersetzung bei Erwärmung möglich, Selbstentzündungsgefahr. Reagiert in gefährlicher Weise mit konzentrierten Laugen, giftig. Konzentrierte Lösungen sind gefährlich. Der wirksame Stoff Ca(NO <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> ist bei 130 °C nicht stabil. | 3         |

<sup>PA</sup> Begründung/Vorschlag von PA-Mitgliedern

#### Anhang 4 Matlab-code CO<sub>2</sub> SCM, HCl EGM und SO<sub>2</sub> EGM

```
clear all;
clc;

%% ===== Ca(OH)2 Eigenschaften =====
rotrue    = 2290;           % Dichte [kg/m3] Messungswert EVT
m_CaOH    = 74;            % Molmasse [kg/kmol]
rohm      = rotrue/m_CaOH;  % Moldichte [kmol/m3]
eps       = 0.45;          % Porosität [-] Schätzungswert
Sg        = 17.16;         % BET Oberfläche [m2/g] Messungswert TEER
r0        = 3e-3/(Sg*rotrue); % Korngröße
psize     = 3.1;           % volumenmittlerer Partikeldurchmesser [um] Messeungswert EVT
R0        = (psize*1e-6)/2; % Partikelradius [m]
v_CaOH2   = 33;            % Ca(OH)2 Molarvolumen [cm3/mol]

%% =====Reaktionsbedingungen =====
Tc        = 140;           % Temperatur [°C]
```

```

T      = Tc + 273.15;      % Absolute Temperatur [K]
P      = 1;                % Druck [atm]
y_H2O  = 25;               % Wasserdampfkonzentration [Vol.-%]
IG      = 0.022414;        % Ideales Gas-Molvolumen [m³/mol]
Rg      = 8.31446;         % Allgemeine Gaskonstante [J/(mol·K)]
v_N2   = 17.9;             % N₂ Diffusionsvolumina [cm³/mol]
m_N2   = 28;               % N₂ Molmasse [g/mol]

%% ===== HCl Reaktionsgleichgewicht und Diffusion =====
v_HCl   = 21.48;           % HCl Diffusionsvolumina [cm³/mol]
m_HCl   = 36.4;            % HCl Molmasse g/mol
C_HCl   = 1528;            % HCl Konzentration in [ppmv]
Ck_HCl  = (C_HCl*1e-6)/IG; % HCl Konzentration in [mol/m³]
p_HCl   = C_HCl*101325/1000000; % HCl Partialdruck [Pa]
v_CaCl2 = 80;              % CaCl₂·2H₂O Molmasse [cm³/mol]
Z_HCl   = v_CaCl2/v_CaOH2; % Ausdehnungsfaktor [-]

lnKp_HCl = 0.0001*Tc^2 - 0.1129*Tc + 48.941; % Berechnung der Gleichgewichtskonzentration
mit dem Massenwirkungsgesetz
Kp_HCl   = exp(lnKp_HCl); % Gleichgewichtskonstanten Kp [1/bar²]
Ceq_HCl  = 1e5/(Rg*T*sqrt(Kp_HCl)); % Gleichgewichtskonzentration [mol/m³]

ks_HCl   = 9.89e-4;        % Intrinsische Geschwindigkeitskonstante [m/s]
Ds_HCl_CaCl2 = 4.0*10^-15; % Diffusionskoeffizient durch Produktschicht [m²/s]

Dm_HCl   = (1e-3)*T^1.75*sqrt(0.06188)/(P*(v_HCl^0.333 + v_N2^0.333)^2)*1e-4;
                                                % Molekularer Diffusionskoeffizient [m²/s]
Dk_HCl   = (4/3*sqrt(8*Rg*T/(pi*m_HCl*1e3)))*((128/9)*(3*(1-
eps)/(4*pi*r0^3))*r0^2*(1+pi/8))^-1;
                                                % Knudsen-Diffusionskoeffizient [m²/s]
De_HCl   = eps^2*(1/Dm_HCl + 1/Dk_HCl)^-1;
                                                % Effektiver Diffusionskoeffizient [m²/s]

%% ===== SO2 Reaktionsgleichgewicht und Diffusion =====
v_SO2   = 41.1;           % SO2 Diffusionsvolumina [cm³/mol]
m_SO2   = 64;             % SO2 Molmasse [g/mol]
C_SO2   = 763;            % SO2 Konzentration in [ppmv]
Ck_SO2  = (C_SO2*1e-6)/IG; % SO2 Konzentration in [mol/m³]
p_SO2   = C_SO2*101325/1000000; % SO2 Partialdruck [Pa]
v_CaSO3 = 51.19;          % CaSO3·1/2H₂O Molmasse [cm³/mol]
Z_SO2   = v_CaSO3/v_CaOH2; % Ausdehnungsfaktor

deltaG_SO2 = -118300+118*Tc; % freie Gibbs-Enthalpie [J/mol]
Kp_SO2    = exp(-deltaG_SO2/Rg/T); % Gleichgewichtskonstanten Kp [1/bar²]
peq_SO2   = ((y_H2O/100)^0.5*101325/Kp_SO2); % Gleichgewichtsdruck [Pa]
Ceq_SO2   = peq_SO2/(Rg*T); % Gleichgewichtskonzentration [mol/m³]

```

```

ks_S02      = 5.84*10^-5;                                % Intrinsische Geschwindigkeitskonstante [m/s]
Ds_S02_CaSO3 = 1.1*10^-16;                                % Diffusionskoeffizient durch Produktschicht [m²/s]

Dm_S02      = (1e-3)*T^1.75*sqrt(0.05134)/(P*(v_S02^0.333 + v_N2^0.333)^2)*1e-4;
                                                    % Molekularer Diffusionskoeffizient [m²/s]
Dk_S02      = (4/3*sqrt(8*Rg*T/(pi*m_S02*1e3)))*((128/9)*(3*(1-
eps)/(4*pi*r0^3))*r0^2*(1+pi/8))^-1;
                                                    % Knudsen-Diffusionskoeffizient [m²/s]
De_S02      = eps^2*(1/Dm_S02 + 1/Dk_S02)^-1;
                                                    % Effektiver Diffusionskoeffizient [m²/s]

%% ===== HCl Reaktionsfront =====
Xj_HCl      = [];
delR_HCl     = r0/5;                                % Räumliche Diskretisierung
t_HCl       = 0:1:2.7e3;                            % Zeitliche Diskretisierung
Xmax_HCl     = 30;                                    % Maximaler HCl-Umsatz [%]

for R = R0:-delR_HCl:r0                                % Berechnung der Reaktionsfront
    odeH = @(t,r) RKTfrontCGS_HCl_local(t, r, R, Z_HCl, r0, R0, ks_HCl, rohm, Ds_HCl_CaCl2,
Ck_HCl, Ceq_HCl, eps, De_HCl);
    [t1, r1] = ode45(odeH, t_HCl, r0);                % Lösung der DFG
    rmin = r0*(1 - (Xmax_HCl/100)^(1/3));
    r1(r1 < rmin) = rmin;
    xi_HCl = (1 - (r1./r0).^3)*100;                    % Umrechnung Reaktionsfront nach Umsatz
    Xj_HCl = [Xj_HCl, xi_HCl];
end

%% ===== Gesamtumsatz =====
NKges_HCl   = (1-eps)*R0^3/r0^3;                        % Körneranzahl
Ra_HCl      = R0:-delR_HCl:r0;
delNK_HCl   = (1-eps)*(Ra_HCl.^3 - max(Ra_HCl-delR_HCl,r0).^3)./r0^3; % Körneranzahl pro delR
X_HCl       = Xj_HCl * (delNK_HCl(:)) / NKges_HCl;     % Gesamtumsatz
X_HCl       = min(max(real(X_HCl),0), Xmax_HCl);

%% ===== Visualisierung =====
figure; plot(t1, X_HCl, 'r','LineWidth',1.5);
xlabel('Zeit [s]'); ylabel('X_{HCl} [%]'); title('HCl / CGM'); grid on;

%% ===== SO2 Reaktionsfront =====
Xj_S02      = [];
delR_S02     = r0/5;
t_S02       = 0:1:1.8e3;
Xmax_S02     = 1.3;

for R = R0:-delR_S02:r0

```

```

odeS = @(t,r) RKTfrontCGS_SO2_local(t, r, R, Z_SO2, r0, R0, ks_SO2, rohm, Ds_SO2_CaSO3,
Ck_SO2, Ceq_SO2, eps, De_SO2);
[t2, r2] = ode45(odeS, t_SO2, r0);
rmin = r0*(1 - (Xmax_SO2/100)^(1/3));
r2(r2 < rmin) = rmin;
xi_SO2 = (1 - (r2./r0).^3)*100;
Xj_SO2 = [Xj_SO2, xi_SO2];
end

NKges_SO2 = (1-eps)*R0^3/r0^3;
Ra_SO2 = R0:-delR_SO2:r0;
delNK_SO2 = (1-eps)*(Ra_SO2.^3 - max(Ra_SO2-delR_SO2,r0).^3)./r0^3;
X_SO2 = Xj_SO2 * (delNK_SO2(:)) / NKges_SO2;
X_SO2 = min(max(real(X_SO2),0), Xmax_SO2);

figure; plot(t2, X_SO2, 'b','LineWidth',1.5);
xlabel('Zeit [s]'); ylabel('X_{SO_2} [%]'); title('SO_2 / CGM'); grid on;

%% ===== SCM / CO2 =====
R0_CO2 = R0;
C_CO2 = 100000; % CO2 Konzentration in [ppmv]
Ck_CO2 = (C_CO2*1e-6)/IG; % CO2 Konzentration in [mol/m³]
Dp_CO2_SCM = 6.7*10^-16; % Diffusionskoeffizient durch Produktschicht [m²/s]

tau_CO2 = (rohm*1000 * R0_CO2^2) / (6 * Dp_CO2_SCM * Ck_CO2);
% Zeit für vollständigen Umsatz [s]
t_CO2_SCM = 0:1:250; % Zeitliche Diskretisierung
Xmax_CO2_percent = 1.2; % Maximaler CO2-Umsatz [%]
Xmax_CO2 = Xmax_CO2_percent / 100;

% — SCM-Funktion —
SCM_f = @(X,t) (t/tau_CO2) - (1 - 3*(1-X)^(2/3) + 2*(1-X));
X_CO2_SCM = zeros(size(t_CO2_SCM));
for i = 1:numel(t_CO2_SCM)
    t_i = t_CO2_SCM(i);
    if t_i == 0
        X_CO2_SCM(i) = 0; % Anfangsbedingung, CO2-Umsatz Ist 0, wenn t=0
        continue;
    end
    % Prüfen Vorzeichenwechsel
    if SCM_f(0,t_i) * SCM_f(Xmax_CO2,t_i) > 0
        % Kein Vorzeichenwechsel → keine Nullstelle im Intervall → Erreichen max. Umsatz
        X_CO2_SCM(i) = Xmax_CO2;
    else
        X_CO2_SCM(i) = fzero(@(x) SCM_f(x,t_i), [0, Xmax_CO2]);
    end
end
end
X_CO2_SCM = X_CO2_SCM';

```



```
% — Visualisierung —
figure;
plot(t_CO2_SCM, 100*X_CO2_SCM, 'LineWidth', 1.5);
xlabel('Zeit t (s)');
ylabel('XC02 [%]');
title('CO_2 / SCM');
grid on;
xlim([0, max(t_CO2_SCM)]);
ylim([0, 100*Xmax_CO2]);

%% ===== Vergleich HCl / SO2 / CO2 =====
figure; hold on; box on;

plot(t1, X_HCl, 'r','LineWidth',1.6); % HCl
plot(t2, X_SO2, 'b','LineWidth',1.6); % SO2
plot(t_CO2_SCM, 100*X_CO2_SCM, 'g','LineWidth',1.6); % CO2

xlabel('Zeit [s]');
ylabel('Umsatz [%]');
title('Vergleich: HCl / SO_2 / CO_2');

legend({'HCl','SO_2','CO_2'}, 'Location','best');

grid on;
xlim([0, max(t2)]);

%% ===== HCl/SO2 DGL =====
function dr = RKTfrontCGS_HCl_local(~, r, R, Z_HCl, r0, R0, ks_HCl, rohm, Ds_HCl_CaCl2, Ck_HCl,
Ceq_HCl, eps, De_HCl)
    re = (r^3 + Z_HCl*(r0^3 - r^3))^(1/3);
    A = -ks_HCl*1e-3/(2*rohm) * (Ck_HCl - Ceq_HCl) * (R0/R);
    B = 1 + (ks_HCl/Ds_HCl_CaCl2)*r*(1 - r/re);
    C = sqrt(3*ks_HCl*(1-eps)*r^2/(De_HCl*re^3*B));
    dr = (A/B) * sinh(C*R) / sinh(C*R0);
end

function dr = RKTfrontCGS_SO2_local(~, r, R, Z_SO2, r0, R0, ks_SO2, rohm, Ds_SO2_CaSO3, Ck_SO2,
Ceq_SO2, eps, De_SO2)
    re = (r^3 + Z_SO2*(r0^3 - r^3))^(1/3);
    A = -ks_SO2*1e-3/rohm * (Ck_SO2 - Ceq_SO2) * (R0/R);
    B = 1 + (ks_SO2/Ds_SO2_CaSO3)*r*(1 - r/re);
    C = sqrt(3*ks_SO2*(1-eps)*r^2/(De_SO2*re^3*B));
    dr = (A/B) * sinh(C*R) / sinh(C*R0);
end
```

Anhang 5: Matlab-code zur parallelen Abscheidung

```
clear all;
clc;

%% ===== Ca(OH)2 Eigenschaften =====
rotrue    = 2290;           % Dichte [kg/m3] Messungswert EVT
m_CaOH    = 74;            % Molmasse [kg/kmol]
rohm      = rotrue/m_CaOH;  % Moldichte [kmol/m3]
eps       = 0.45;          % Porosität [-] Schätzungswert
Sg        = 17.16;         % BET Oberfläche [m2/g] Messungswert TEER
r0        = 3e-3/(Sg*rotrue); % Korngröße
psize     = 3.1;           % volumenmittlerer Partikeldurchmesser [um] Messeungswert EVT
R0        = (psize*1e-6)/2; % Partikelradius [m]
v_CaOH2   = 33;           % Ca(OH)2 Molarvolumen [cm3/mol]

%% ===== Reaktionsbedingungen =====
Tc        = 140;           % Temperatur [°C]
T         = Tc + 273.15;   % Absolute Temperatur [K]
P         = 1;             % Druck [atm]
y_H2O     = 25;            % Wasserdampfkonzentration [Vol.-%]
IG        = 0.022414;      % Ideales Gas-Molvolumen [m3/mol]
Rg        = 8.31446;       % Allgemeine Gaskonstante [J/(mol·K)]
v_N2      = 17.9;          % N2 Diffusionsvolumina [cm3/mol]
m_N2      = 28;            % N2 Molmasse [g/mol]

%% ===== HCl Reaktionsgleichgewicht und Diffusion =====
v_HCl     = 21.48;          % HCl Diffusionsvolumina [cm3/mol]
m_HCl     = 36.4;           % HCl Molmasse g/mol
C_HCl     = 1528;           % HCl Konzentration in [ppmv]
Ck_HCl    = (C_HCl*1e-6)/IG; % HCl Konzentration in [mol/m3]
p_HCl     = C_HCl*101325/1000000; % HCl Partialdruck [Pa]
v_CaCl2   = 80;            % CaCl2·2H2O Molmasse [cm3/mol]
Z_HCl     = v_CaCl2/v_CaOH2; % Ausdehnungsfaktor [-]

lnKp_HCl  = 0.0001*Tc^2 - 0.1129*Tc + 48.941;
           % Berechnung der Gleichgewichtskonzentration mit dem Massenwirkungsgesetz
Kp_HCl    = exp(lnKp_HCl); % Gleichgewichtskonstanten Kp [1/bar^2]
CeH_HCl   = 1e5/(Rg*T*sqrt(Kp_HCl)); % Gleichgewichtskonzentration [mol/m3]

ks_HCl    = 9.89e-4;        % Intrinsische Geschwindigkeitskonstante [m/s]
Ds_HCl_CaCl2 = 4.0*10^-15; % Diffusionskoeffizient durch Produktschicht [m2/s]

Dm_HCl    = (1e-3)*T^1.75*sqrt(0.06188)/(P*(v_HCl^0.333 + v_N2^0.333)^2)*1e-4;
           % Molekularer Diffusionskoeffizient [m2/s]
Dk_HCl    = (4/3*sqrt(8*Rg*T/(pi*m_HCl*1e3)))*((128/9)*(3*(1-eps)/(4*pi*r0^3))*r0^2*(1+pi/8))^(-1);
```

```

                                % Knudsen-Diffusionskoeffizient [m²/s]
De_HCl      = eps^2*(1/Dm_HCl + 1/Dk_HCl)^-1;
                                % Effektiver Diffusionskoeffizient [m²/s]

%% ===== SO2 Reaktionsgleichgewicht und Diffusion =====
v_SO2       = 41.1;                % SO2 Diffusionsvolumina [cm³/mol]
m_SO2       = 64;                  % SO2 Molmasse [g/mol]
C_SO2       = 763;                 % SO2 Konzentration in [ppmv]
Ck_SO2      = (C_SO2*1e-6)/IG;     % SO2 Konzentration in [mol/m³]
p_SO2       = C_SO2*101325/1000000; % SO2 Partialdruck [Pa]
v_CaSO3     = 51.19;               % CaSO3·1/2H2O Molmasse [cm³/mol]
Z_SO2       = v_CaSO3/v_CaOH2;     % Ausdehnungsfaktor

deltaG_SO2 = -118300+118*Tc;        % freie Gibbs-Enthalpie [J/mol]
Kp_SO2     = exp(-deltaG_SO2/Rg/T); % Gleichgewichtskonstanten Kp [1/bar²]
peq_SO2    = ((y_H2O/100)^0.5*101325/Kp_SO2); % Gleichgewichtsdruck [Pa]
Ceq_SO2    = peq_SO2/(Rg*T);        % Gleichgewichtskonzentration [mol/m³]
ks_SO2     = 5.84*10^-5;            % Intrinsische Geschwindigkeitskonstante [m/s]
Ds_SO2_CaSO3 = 1.1*10^-16;         % Diffusionskoeffizient durch Produktschicht [m²/s]

Dm_SO2      = (1e-3)*T^1.75*sqrt(0.05134)/(P*(v_SO2^0.333 + v_N2^0.333)^2)*1e-4;
                                % Molekularer Diffusionskoeffizient [m²/s]
Dk_SO2      = (4/3*sqrt(8*Rg*T/(pi*m_SO2*1e3)))*((128/9)*(3*(1-
eps)/(4*pi*r0^3))*r0^2*(1+pi/8))^-1;
                                % Knudsen-Diffusionskoeffizient [m²/s]
De_SO2      = eps^2*(1/Dm_SO2 + 1/Dk_SO2)^-1;
                                % Effektiver Diffusionskoeffizient [m²/s]

%% ===== HCl Reaktionsfront =====
Xj_HCl      = [];
delR_HCl    = r0/5;              % Räumliche Diskretisierung
t_HCl       = 0:1:2.7e3;         % Zeitliche Diskretisierung
Xmax_HCl    = 30;                % Maximaler HCl-Umsatz [%]

for R = R0:-delR_HCl:r0          % Berechnung der Reaktionsfront
    odeH = @(t,r) RKTfrontCGS_HCl_local(t, r, R, Z_HCl, r0, R0, ks_HCl, rohm, Ds_HCl_CaCl2,
Ck_HCl, Ceq_HCl, eps, De_HCl);
    [t1, r1] = ode45(odeH, t_HCl, r0); % Lösung der DFG
    rmin = r0*(1 - (Xmax_HCl/100)^(1/3));
    r1(r1 < rmin) = rmin;
    xi_HCl = (1 - (r1./r0).^3)*100;    % Umrechnung Reaktionsfront nach Umsatz
    Xj_HCl = [Xj_HCl, xi_HCl];
end

%% ===== Gesamtumsatz =====
NKges_HCl   = (1-eps)*R0^3/r0^3;      % Körneranzahl
Ra_HCl      = R0:-delR_HCl:r0;
delNK_HCl   = (1-eps)*(Ra_HCl.^3 - max(Ra_HCl-delR_HCl,r0).^3)./r0^3; % Körneranzahl pro delR

```

```

X_HCl      = Xj_HCl * (delNK_HCl(:)) / NKges_HCl;           % Gesamtumsatz
X_HCl      = min(max(real(X_HCl),0), Xmax_HCl);

%% ===== Visualisierung =====
figure; plot(t1, X_HCl, 'r','LineWidth',1.5);
xlabel('Zeit [s]'); ylabel('X_{HCl} [%]'); title('HCl / CGM'); grid on;

%% ===== SO2 Reaktionsfront =====
Xj_SO2      = [];
delR_SO2     = r0/5;
t_SO2        = 0:1:2.7e3;
Xmax_SO2     = 3.6;

for R = R0:-delR_SO2:r0
    odeS = @(t,r) RKTfrontCGS_SO2_local(t, r, R, Z_SO2, r0, R0, ks_SO2, rohm, Ds_SO2_CaSO3,
Ck_SO2, Ceq_SO2, eps, De_SO2);
    [t2, r2] = ode45(odeS, t_SO2, r0);
    rmin = r0*(1 - (Xmax_SO2/100)^(1/3));
    r2(r2 < rmin) = rmin;
    xi_SO2 = (1 - (r2./r0).^3)*100;
    Xj_SO2 = [Xj_SO2, xi_SO2];
end

NKges_SO2    = (1-eps)*R0^3/r0^3;
Ra_SO2       = R0:-delR_SO2:r0;
delNK_SO2    = (1-eps)*(Ra_SO2.^3 - max(Ra_SO2-delR_SO2,r0).^3)./r0^3;
X_SO2        = Xj_SO2 * (delNK_SO2(:)) / NKges_SO2;
X_SO2        = min(max(real(X_SO2),0), Xmax_SO2);

figure; plot(t2, X_SO2, 'b','LineWidth',1.5);
xlabel('Zeit [s]'); ylabel('X_{SO_2} [%]'); title('SO_2 / CGM'); grid on;

%% ===== HCl/SO2 DGL =====
function dr = RKTfrontCGS_HCl_local(~, r, R, Z_HCl, r0, R0, ks_HCl, rohm, Ds_HCl_CaCl2, Ck_HCl,
Ceq_HCl, eps, De_HCl)
    re = (r^3 + Z_HCl*(r0^3 - r^3))^(1/3);
    A = -ks_HCl*1e-3/(2*rohm) * (Ck_HCl - Ceq_HCl) * (R0/R);
    B = 1 + (ks_HCl/Ds_HCl_CaCl2)*r*(1 - r/re);
    C = sqrt(3*ks_HCl*(1-eps)*r^2/(De_HCl*re^3*B));
    dr = (A/B) * sinh(C*R) / sinh(C*R0);
end

function dr = RKTfrontCGS_SO2_local(~, r, R, Z_SO2, r0, R0, ks_SO2, rohm, Ds_SO2_CaSO3, Ck_SO2,
Ceq_SO2, eps, De_SO2)
    re = (r^3 + Z_SO2*(r0^3 - r^3))^(1/3);
    A = -ks_SO2*1e-3/rohm * (Ck_SO2 - Ceq_SO2) * (R0/R);

```

```

B = 1 + (ks_S02/Ds_S02_CaSO3)*r*(1 - r/re);
C = sqrt(3*ks_S02*(1-eps)*r^2/(De_S02*re^3*B));
dr = (A/B) * sinh(C*R) / sinh(C*R0);
end
%% ===== Initialisierung zur Parallelabscheidung =====

% Bestimmung der Indizes des Zeitpunkts t = 1 s
t_target = 1;
idxH = find(t_HCl == t_target,1);
idxS = find(t_S02 == t_target,1);

% Extraktion des schalenweisen Umsatzes zum Zeitpunkt t = 1 s
Xj_HCl_ges = min(max(real(Xj_HCl(idxH,:)),0), Xmax_HCl);
Xj_S02_ges = min(max(real(Xj_S02(idxS,:)),0), Xmax_S02);

% Konkurrenzkoeffizient
theta_HCl = (1 + 0.000426 * p_HCl) / (1 + 0.000426 * p_HCl + 0.000799 * p_S02);
theta_S02 = (1 + 0.000799 * p_S02) / (1 + 0.000426 * p_HCl + 0.000799 * p_S02);

% effektiver Umsatz
Xj_HCl_ges = min(max(theta_HCl*Xj_HCl_ges,0),Xmax_HCl);
Xj_S02_ges = min(max(theta_S02*Xj_S02_ges,0),Xmax_S02);

% Diffusionskoeffizient
Ds_HCl_CaSO3 = Ds_S02_CaSO3 * De_HCl/De_S02;
                                % Diffusionskoeffizient von HCl durch CaSO3 Schicht
Ds_S02_CaCl2 = Ds_HCl_CaCl2 * De_S02/De_HCl;
                                % Diffusionskoeffizient von S02 durch CaCl2 Schicht

% Räumliche Diskretisierung
Ra_common = Ra_HCl;
Nshell    = numel(Ra_common)-1;
Rmid      = 0.5*(Ra_common(1:end-1)+Ra_common(2:end));

% Zeitliche Diskretisierung
dt_step = 1;
t_grid  = 0:dt_step:2700;
Nt      = numel(t_grid);

% Vorabspeicherung der zeitlichen Umsetzungen
X_HCl_time = nan(Nt,1);
X_S02_time = nan(Nt,1);
X_total_time = nan(Nt,1);

% ===== t = 0 s =====
X_HCl_time(1) = 0;
X_S02_time(1) = 0;
X_total_time(1) = 0;

```

```
% ===== t = t_target =====
X_HCl_time(2) = (Xj_HCl_ges*deINk_HCl(:))/NKges_HCl;
X_SO2_time(2) = (Xj_SO2_ges*deINk_SO2(:))/NKges_SO2;
X_total_time(2) = X_HCl_time(2) + X_SO2_time(2);

% ===== t > t_target =====
for it = 3:Nt % Beginn der zeitlichen Iteration ab dem dritten Zeitschritt
    Xj_tot_now = Xj_HCl_ges + Xj_SO2_ges;
    % Berechnung des aktuellen schalenweisen Gesamtumsatzes
    mask = Xj_tot_now > 0;
    % Identifikation der Schalen, in denen bereits eine Produktschicht vorhanden ist
    wHCl = zeros(size(Xj_tot_now));
    % Initialisierung des HCl-Anteils in der Produktschicht
    wHCl(mask) = Xj_HCl_ges(mask)./Xj_tot_now(mask);
    % Berechnung des Anteils der durch HCl gebildeten Produkte in jeder reagierten Schale

    Ds_mix_H = Ds_HCl_CaCl2*ones(size(Xj_tot_now));
    % Initialisierung der effektiven Diffusionskoeffizienten für HCl und SO2
    Ds_mix_S = Ds_SO2_CaSO3*ones(size(Xj_tot_now));

    Ds_mix_H(mask) = wHCl(mask).*Ds_HCl_CaCl2 + (1-wHCl(mask)).*Ds_HCl_CaSO3;
    % Berechnung des effektiven Diffusionskoeffizienten in der gemischten Produktschicht
    Ds_mix_S(mask) = wHCl(mask).*Ds_SO2_CaCl2 + (1-wHCl(mask)).*Ds_SO2_CaSO3;

    Z_mix = ones(size(Xj_tot_now));
    % Initialisierung des effektiven Ausdehnungsfaktors
    Z_mix(mask) = wHCl(mask).*Z_HCl + (1-wHCl(mask)).*Z_SO2;
    % Berechnung des effektiven Ausdehnungsfaktors der gemischten Produktschicht

    r_now = r0*(1 - Xj_tot_now/100).^(1/3);
    % Berechnung des aktuellen unreaktierten Kornradius

    rH_tmp = r_now; % Lokale Reaktionsfrontverschiebung wegen HCl
    rS_tmp = r_now;

    % Schalenweise Berechnung der Frontverschiebung
    for j = 1:Nshell
        Rcur = Rmid(j);

        odeH = @(t,r)
            RKTfrontCGS_mix_local_step(t,r,Rcur,Z_mix(j),r0,R0,ks_HCl,rohm,Ds_mix_H(j),
            Ck_HCl,Ceq_HCl,eps,De_HCl);

        odeS = @(t,r)
            RKTfrontCGS_mix_local_step(t,r,Rcur,Z_mix(j),r0,R0,ks_SO2,rohm,Ds_mix_S(j),
            Ck_SO2,Ceq_SO2,eps,De_SO2);
```

```

[~,rh] = ode45(odeH,[0 dt_step],r_now(j));
[~,rs] = ode45(odeS,[0 dt_step],r_now(j));

rH_tmp(j) = rh(end);
rS_tmp(j) = rs(end);
end

% Berechnung der effektiven Frontverschiebung unter Berücksichtigung der
Konkurrenzkoeffizienten
aH = theta_HCl*max(r_now - rH_tmp,0);
aS = theta_SO2*max(r_now - rS_tmp,0);

% Bestimmung des neuen unreaktierten Kornradius
r_next = max(r_now - (aH + aS),0);

% Berechnung des neuen Gesamtumsatzes
Xj_tot_next = (1 - (r_next./r0).^3)*100;

dX = max(Xj_tot_next - Xj_tot_now,0);
% Berechnung der Umsatzänderung im aktuellen Zeitschritt.

wH_step = aH./(aH + aS + 1e-30);
% Aufteilung des Umsatzinkrements zwischen HCl und SO2

Xj_HCl_ges = min(max(Xj_HCl_ges + wH_step.*dX,0),Xmax_HCl);
% Aktualisierung der schalenweisen Umsätze.
Xj_SO2_ges = min(max(Xj_SO2_ges + (1-wH_step).*dX,0),Xmax_SO2);

% Berechnung und Speicherung der gesamt gemittelten Umsätze für den aktuellen Zeitschritt
X_HCl_time(it) = (Xj_HCl_ges*delNK_HCl(:))/NKges_HCl;
X_SO2_time(it) = (Xj_SO2_ges*delNK_SO2(:))/NKges_SO2;
X_total_time(it) = X_HCl_time(it) + X_SO2_time(it);
end

%% ===== Visualisierung =====
figure; hold on; box on; grid on;
plot(t_grid,X_total_time,'k','LineWidth',1.8);
plot(t_grid,X_HCl_time,'r--','LineWidth',1.3);
plot(t_grid,X_SO2_time,'b-.','LineWidth',1.3);
xlabel('Zeit [s]'); ylabel('Umsatz [%]');
title('Parallelabscheidung');
legend({'ges. Umsatz','HCl','SO_2'},'Location','best');

%% ===== DGL für Parallelabscheidung =====
function dr = RKTfrontCGS_mix_local_step(~, r, R, Z_mix, r0, R0, ks_gas, rohm, Ds_use, Ck_gas,
Ceq_gas, eps, De_gas)
re = (r^3 + Z_mix*(r0^3 - r^3))^(1/3);
A = -ks_gas*1e-3/(2*rohm) * (Ck_gas - Ceq_gas) * (R0/R);

```



```
B = 1 + (ks_gas/Ds_use)*r*(1 - r/re);  
C = sqrt(3*ks_gas*(1-eps)*r^2/(De_gas*re^3*B));  
dr = (A/B) * sinh(C*R) / sinh(C*R0);  
end
```